

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЕЛЕНА В ГРАФИТОВОЙ ПЕЧИ НА СТАДИИ ПИРОЛИЗА В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЕВОГО И МАГНИЕВОГО ХИМИЧЕСКИХ МОДИФИКАТОРОВ

А.А.Пупышев, С.А.Обогрелова

Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ)

620002, Екатеринбург, Мира, 19

e-mail: pupyshev@dpt.ustu.ru

Поступила в редакцию 10 декабря 2000 г.

Методом термодинамического моделирования с использованием равновесной зонной модели термохимических процессов в графитовой печи и с учетом возможности образования разбавленных конденсированных растворов изучено термохимическое поведение селена в графитовой печи при воздействии палладиевого и магниевого модификаторов (метод электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии). Показано, что образование конденсированных растворов оксидного и металлического типа при высоких молярных соотношениях модификатор/аналит существенно увеличивает температуру стадии пиролиза селена. Получено достаточно хорошее совпадение экспериментальных и теоретических результатов. Предложенная модель перспективна для описания поведения, прогнозирования и количественного сравнения эффективности действия модификаторов подобного типа.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» Уральского государственного технического университета.

Область научных интересов: методы атомной спектроскопии, исследование термохимических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализы.

Автор более 210 печатных работ.

Обогрелова Светлана Александровна, аспирант кафедры «Физико-химические методы анализа» Уральского государственного технического университета.

Область научных интересов: термохимические процессы в пламенных и электротермических атомизаторах.

Автор 4 опубликованных работ.

1. Введение

Способ химической модификации, заключающийся в добавлении соответствующего химического реагента к аликвоте пробы (совместно или отдельно) перед ее термической обработкой на стадиях сушки и пиролиза, чрезвычайно широко применяется в методе атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией элементов в графитовой печи. Использование химических модификаторов позволяет:

- повысить температуры стадии пиролиза для легко- и среднелетучих элементов;
- существенно снизить летучесть аналитов и предотвратить их потери на стадии пиролиза;
- обеспечить термодеструкцию или преобразование мешающих матричных веществ в менее опасные соединения;
- перевести аналит из различных индивидуальных веществ в единую химическую форму для повышения точности анализа;

- увеличить летучесть матричных компонентов и их удаление перед стадией атомизации;
- разделить температурно-временной программой моменты испарения аналита и матрицы;
- минимизировать различие между температурами стадий пиролиза и атомизации для снижения конвективных потерь аналита;
- задержать процесс атомизации до достижения высоких температур и лучшей изотермичности печи и др.

В конечном итоге способ химической модификации позволяет устранить или резко снизить матричные помехи, существенно уменьшить неселективное поглощение, повысить чувствительность, воспроизводимость и точность анализа [1, 2].

К настоящему времени опубликовано огромное количество работ по успешному практическому применению химической модификации для определения многих элементов в разнообразнейших матрицах методом атомно-абсорбционной

спектрометрии с электротермической атомизацией элементов. Использование химических модификаторов является обязательным условием реализации в электротермической атомизации концепции STPF (температурно-стабилизированной печи с платформой) [3]. Химические модификаторы начинают успешно использовать в методах атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и вводом проб с помощью электротермического испарения (ETV-ICP-AES и ETV-ICP-MS).

Многие исследователи занимаются изучением механизмов действия химических модификаторов. Но успехи данного направления научных работ не слишком значительны. Можно сказать, что до настоящего времени отсутствует теория, позволяющая надежно предвидеть конкретный вид химического модификатора, наиболее полезного для определения данного элемента в реальной матрице. По этой причине аналитики не имеют возможности также проводить предварительную теоретическую количественную оценку эффективности действия выбранного химического модификатора по сравнению с другими модификаторами и прогнозировать основные оптимальные условия анализа: в первую очередь – ожидаемых температур для различных стадий атомизации. Поэтому в обычной аналитической работе подбор модификаторов для реальных аналитических задач, сравнение эффективности их действия, определение температурной программы атомизации осуществляется только экспериментально. Отсутствие теории механизма действия модификаторов также чрезвычайно затрудняет обучение аналитиков использованию данного высокоэффективного методического приема.

Однако главные особенности действия неорганических химических модификаторов, наиболее часто применяемых в практике атомно-абсорбционного анализа, экспериментально установлены и уже достаточно хорошо известны [1]:

- большинство элементов-модификаторов образуют в графитовой печи собственные тугоплавкие соединения (металлы, оксиды, карбиды и др.);
- эффект термической стабилизации аналита зависит от концентрации химического модификатора;
- химические модификаторы всегда используются в значительном избытке по сравнению с концентрацией аналита (молярное соотношение химический модификатор/аналит = $(10^3 - 10^5)/1$);
- модификаторы с меньшей атомной массой обычно являются более эффективными в терми-

ческой стабилизации летучих аналитов, чем другие химические модификаторы подобного типа:

- смешанные химические модификаторы зачастую показывают большую эффективность термической стабилизации аналита, чем их компоненты, применяемые индивидуально;
- химические модификаторы обычно повышают температуру стадии пиролиза и температуру появления сигнала аналита, обуславливают изменение в форме и положении абсорбционного пика;
- константа скорости испарения аналита в присутствии химического модификатора обычно существенно меньше, чем в случае чистых аналитов.

Рекомендации по выбору химических модификаторов, также основанные на многочисленных экспериментальных исследованиях, отражают некоторые указанные особенности и имеют только качественный характер [2]:

- на стадии пиролиза модификатор должен существовать в виде относительно стабильных и нелетучих соединений до температур 1000-1500°C;
- эффект термостабилизации аналита должен быть частично обеспечен включением летучих соединений аналита в тугоплавкую матрицу химического модификатора;
- лучший эффект термостабилизации может быть достигнут для таких пар аналит-химический модификатор, которые в широком химическом смысле или очень подобны, или в значительной степени противоположны друг другу;
- аналиты, изоморфные химическому модификатору, будут сильнее удерживаться кристаллической решеткой последнего.

Суммарно вышеуказанные особенности действия химических модификаторов и рекомендации по их подбору противоречат таким часто предполагаемым основным механизмам действия химических модификаторов, как катализ, адсорбция, окклюзия или создание активных мест на поверхности атомизатора [2, 4-7]. Возможность образования индивидуальных термостабильных химических соединений между аналитом и модификатором, конечно, существует, но она также должна быть обоснована экспериментально или надежными термодинамическими расчетами. Однако подобных подтверждений крайне мало. Кроме того, последний механизм действия химических модификаторов опять же не объясняет некоторые особенности действия неорганических модификаторов (например, влияние концентрации и атомной массы модификатора) и рекомендации по их подбору (например, изоморфизм).

Однако вышеозначенные факты и рекомен-

дации могут свидетельствовать о том, что механизм термической стабилизации аналита может, по-видимому, основываться на иных термохимических процессах, протекающих в графитовой печи. В первую очередь здесь можно рассматривать вероятность образования конденсированных растворов аналит-модификатор, содержащих и сохраняющих аналит до высоких температур стадии пиролиза [1, 2, 8-10].

Действительно, огромное число известных нам природных и технических веществ являются не чистыми веществами, а смесями веществ с различным уровнем содержания примесных элементов и компонентов. Лишь немногие природные материалы можно назвать относительно чистыми: некоторые алмазы, кварц, исландский и плавиновый шпат [11]. Получение искусственных высокочистых материалов требует преодоления серьезных технических трудностей [11, 12]. Иногда даже говорят, что «природа не терпит чистоты» [12].

Подобная закономерность связана с тем, что энтропия конденсированного раствора оказывается больше суммарной энтропии составляющих компонентов на величину энтропии растворения. Поэтому энтропия чистых веществ резко увеличивается при добавлении следов примеси. Это правило является чисто термодинамической особенностью разбавленных растворов: растворение следов примесей в очень чистых веществах термодинамически весьма выгодно [12]. Взаимная растворимость твердых фаз является термодинамически неизбежной в любой системе при высоких температурах [13, с. 10].

Таким образом, в действительности любое реальное вещество можно представить в виде ограниченного раствора, когда разнообразные микропримеси до определенного уровня их содержания растворены в матрице. Причем, если для образования твердых растворов замещения и внедрения с соизмеримыми концентрациями компонентов требуется близость атомных или ионных радиусов, электроотрицательности, потенциалов ионизации и типа кристаллической решетки [14], то ограниченные разбавленные и бесконечно разбавленные твердые растворы могут образовываться практически при любых сочетаниях указанных физических параметров и при различных типах кристаллических решеток [15] за счет попадания микропримесей в разнообразные дефекты решеток. Все реальные кристаллы являются несовершенными, а примесные атомы могут занимать любые кристаллографические позиции [16].

Раствор считается разбавленным, когда один

компонент содержится в существенно преобладающем количестве по сравнению с другими компонентами. Для разбавленных растворов коэффициенты активности растворенных веществ, как правило, практически постоянны, что соответствует закону Генри, а парциальные давления растворенных веществ пропорциональны мольной доле их содержания в растворе [17-19].

Таким образом, после введения аликвоты пробы в электротермический атомизатор и ее высушивания уже можно говорить об образовании разбавленных ограниченных конденсированных растворов солей между матрицей пробы и аналитами. На стадии пиролиза, имеющей существенно более высокую температуру термической обработки пробы, происходит, в зависимости от химических свойств материала поверхности атомизатора и термохимической трансформации матрицы, образование разбавленных ограниченных конденсированных растворов матрица-аналит в виде металлов, оксидов, карбидов или других соединений. Следовательно, сама матрица пробы является «растворителем» для примесных элементов.

Так, например, термографические и рентгеноструктурные исследования термохимического поведения нитратов Fe, Co и Ni, взятых в различных сочетаниях друг с другом при вариации их концентраций на четыре порядка величины, показали, что при разложении нитратов образуются твердые растворы оксидов (на основе оксид-растворителя) и соединения шпинельного типа $M_1M_2O_4$; $CoNiO_2$ ($CoO \cdot NiO$), $NiFe_2O_4$ ($NiO \cdot Fe_2O_3$) и др. [20, 21]. Необходимо заметить, что шпинели как сложные оксиды являются системами твердых растворов с широким изоморфизмом (ограниченным или полным) катионов M_1 и M_2 [22]. Дальнейший нагрев этих соединений в контакте с графитом обеспечивал одновременное восстановление составляющих оксидов до металлов с образованием твердого раствора. Подобных экспериментальных исследований, подтверждающих образование конденсированных растворов солей, оксидов, металлов, карбидов и др. при совместной термической обработке соединений нескольких элементов, в литературе описано достаточно много.

Установлен принцип соответствия между элементами, их оксидами и солями [23], проверенный, к сожалению, только на соизмеримых количествах компонентов. Сущность этого соответствия заключается в том, что если элементы образуют химические соединения, то их оксиды и соли также вступают в химические соединения.

Если элементы образуют твердые растворы, то их оксиды и соли также образуют твердые растворы. Исходя из этого можно ожидать, что продуктом восстановления солей должны быть химические соединения, а при восстановлении твердых растворов оксидов – образование твердых растворов элементов.

Изменение температурной зависимости парциального давления паров анализата в присутствии матрицы по сравнению с температурной зависимостью для чистого анализата может служить показателем образования конденсированного раствора или химического соединения с матрицей пробы. А затруднения в определении многих микроэлементов при электротермической атомизации в случае наличия матрицы пробы, постоянно наблюдаемые на практике, могут быть вызваны именно образованием конденсированных растворов.

Но анализаты могут при совместной кристаллизации на стадиях высушивания и пиролиза точно также образовывать конденсированные растворы не только с матрицей, но и со специально введенными в большом количестве (избытке) неорганическими химическими добавками (реагентами) – модификаторами. В этом случае изменение (наиболее часто – снижение) парциального давления паров анализата, образующего разбавленный ограниченный конденсированный раствор с соединением химического модификатора, можно рассматривать как вероятный механизм термической стабилизации анализата.

Целью данной работы является проверка воз-

можности описания механизма действия неорганических химических модификаторов в методе атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией в графитовой печи на основе термодинамического моделирования с учетом возможности образования разбавленных ограниченных конденсированных растворов между анализатом и химическим модификатором. Исследования проведены для селена, как одного из наиболее легколетучих и трудно определяемых в присутствии сложной матрицы элементов, и самых распространенных неорганических химических модификаторов – соединений палладия и магния.

2. Использование палладиевого и магниевого модификаторов для определения селена

К настоящему времени опубликовано большое число экспериментальных работ по практическому применению палладиевого и магниевого модификаторов для определения селена методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией, а также исследованию термохимического поведения селена в графитовой печи без введения химических модификаторов и при использовании разнообразных модификаторов, в том числе на основе палладия и магния. Сводка опубликованных характерных данных по действию последних модификаторов на температуру стадии пиролиза селена приведена в табл. 1. Данные сгруппированы нами по типу применяемого модификатора и году опубликования работы.

Таблица 1

Температуры стадии пиролиза селена с использованием палладиевого и магниевого модификаторов

Литература	Матрица пробы	Химический модификатор	Температура стадии пиролиза, °C	
			Без модификатора	С модификатором
1	2	3	4	5
24	-	Нет	200	-
25	-	Нет	300	-
26	-	Нет	300	-
27	Цельная кровь	Нет	200	-
28	Нет	Нет	160	-
29	Геологические образцы	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	300	1000
30	NaCl	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	-	900-1100
31	-	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	-	1150-1300
32	Na_2SO_4	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	-	900
33	Нет	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	160	1200
34	Морская вода, урина	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	200	1100
35	HNO_3	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	100	1200
36	Кровь и ее плазма	PdCl_2 + аскорбиновая кислота	400	1200

1	2	3	4	5
37	Экологические, биологические и пищевые объекты	Pd(II) + аскорбиновая кислота	-	1100
38	Кровь, биологические материалы	PdCl ₂ + аскорбиновая кислота	350-400	1200
30	Na ₂ SO ₄	Pd(NO ₃) ₂ + гидроксилламин	-	900-1100
39	Сыворотка крови	Pd(II) + аскорбиновая кислота	-	1200
40	Сыворотка крови	Pd(II) + аскорбиновая кислота	300	1200
31	-	Pd (II) + аскорбиновая кислота	-	1100
41	Органическая	Pd(II) + аскорбиновая кислота	-	1200
42	Цельная кровь	Pd(II) + аскорбиновая кислота	-	1200
43	Цельная кровь	Pd (II) + лимонная кислота	300	1300
10	Нет	Pd ⁰	120-270	1200
44	Нет	Pd ⁰	-	1000
33	Нет	Pd ⁰	160	1200
45	Нет	Pd ⁰	400	1200
32	Na ₂ SO ₄	Pd ⁰	-	900
46	Сыворотка крови	PdCl ₂	-	1200
47	-	PdCl ₂	-	1200
45	Нет	PdCl ₂	400	1000
48	Биологические объекты	Mg(NO ₃) ₂	-	900
35	HNO ₃ + HCl	Mg(NO ₃) ₂	100	1200
49	Экологические, биологические и пищевые объекты	Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	200	1100
50	Нет	Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	200	1100
50	Биологические материалы	Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	200	850-900
51	Пищевые объекты	Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	-	1100
52	Частицы пыли, NaCl, Na ₂ SO ₄	Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	-	900-1200
53	-	Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	120	900
54	-	Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	-	1100
55	Сыворотка	Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	-	1100
42	Вода	Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	-	1100
56	Нет	Pd(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	-	900

Примечание. Прочерк – данные отсутствуют, Pd⁰ – предварительно восстановленный палладий.

Многие элементы Периодической таблицы, за исключением элементов I и II групп, стабилизируются в присутствии солей палладия с повышением температуры стадии пиролиза на сотни градусов, вплоть до 1200°С [8, 14, 27, 44]. Без химической модификации потери Se(IV) из графитовой печи начинаются при температурах выше 120-170°С [10]. Из табл. 1 видно, что селен имеет очень низкую температуру стадии пиролиза (120-

400°С). В случае введения химических модификаторов на основе палладия и палладия с магнием достигается значительная термостабилизация селена как в чистых водных растворах, так и в сложных матрицах – до 900-1300°С. По этой причине селен относят к группе элементов (As, Bi, Ga, Ge, P, Pb, Sb, Se, Te, Tl), для которых при добавлении солей палладия наблюдается самый сильный температурный сдвиг стадии пиролиза [8].

В большинстве случаев для термостабилизации селена используют нитрат палладия [6], смесь нитратов палладия и магния, но возможно применение хлорида палладия с восстановителем или предварительно восстановленного палладия (Pd^0) (табл. 1). Чувствительность определения селена зависит от концентрации модификатора и его химической формы (нитрат, хлорид или восстановленный металл) [6, 10, 30].

Во многих работах подчеркивается, что соли палладия становятся наиболее эффективными модификаторами, обеспечивающими температурную стабилизацию селена и других элементов и повышение воспроизводимости их определений, при добавлении восстанавливающего агента [8]: графита [30], аскорбиновой [31, 36, 37, 40, 42 и др.], муравьиной [30] и лимонной кислот [43], гидрохлорида гидроксилamina [30, 31], водорода [8, 14]. В некоторых случаях проводят предварительную термодеструкцию соединений палладия до образования Pd^0 [10, 44]. Восстановление обеспечивает присутствие палладия в виде металла при более низких температурах, то есть на ранней стадии температурно-временной программы происходит его взаимодействие с селеном и образование более стабильных веществ [30, 43]. Палладий как химический модификатор хорошо ведет себя при определении селена в матрице NaCl (анализ крови, биологических жидкостей, морской воды и др.) и плохо в окислительных матрицах (H_2SO_4 , HNO_3 , Na_2SO_4 , HClO_4) [8, 35]. Совместное введение палладиевого модификатора и аликвоты пробы обеспечивает более полное их смешение и повышает эффективность стабилизации аналита [43].

В [48] рекомендуется проводить мокрую минерализацию биологических объектов с добавлением избытка нитрата магния и последующую электротермическую атомизацию селена с температурой стадии пиролиза 900°C . Конкретных сведений о влиянии магния на температуру стадии пиролиза в этой работе нет, как и нет обоснований преимущества применения нитрата магния перед палладием и другими платиноидами, несмотря на приведенные резко противоречивые между собой результаты по изменению сигнала селена с ростом концентрации магния. Авторы [35] подчеркивают преимущество магниевого модификатора перед палладиевым из-за возможности стабилизации селена в различных (в том числе и окислительных) средах до 1200°C . Других примеров применения нитрата магния или иных соединений магния как индивидуальных химических модификаторов для термической

стабилизации селена в методе электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии нами не обнаружено.

Применение смешанного химического модификатора, состоящего из нитратов магния и палладия, дает, по-видимому, лучшие результаты по термостабилизации селена (табл. 1) и улучшению аналитических характеристик. Подобный смешанный модификатор, применяемый наиболее часто в последнее время, приобретает черты «универсального» модификатора, который можно применять для термостабилизации многих элементов, в том числе при проведении одновременного многоэлементного атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией [57, 58].

Таким образом, для проверки возможности описания методом термодинамического моделирования с учетом образования конденсированных растворов механизма действия палладиевого и магниевого модификаторов на термостабилизацию селена необходимо раздельное теоретическое рассмотрение термохимического поведения палладиевого, магниевого и смешанного модификаторов, а также сравнение этих результатов с экспериментом.

3. Методика термодинамического моделирования

Термодинамическое моделирование [59] термохимических процессов, происходящих в реальном объекте исследования, обычно проводится путем анализа поведения модельной системы на основе расчета ее полного равновесного состава. Расчет выполняют путем минимизации изобарно-изотермического потенциала или максимизации энтропии термодинамической системы при учете большинства потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ. Метод позволяет осуществлять расчеты без выяснения того, каким путем достигнуто состояние равновесия, без знания механизмов его образования и констант равновесия соответствующих реакций.

Для расчета полного равновесного состава многокомпонентной высокотемпературной гетерогенной системы, какими по существу являются и спектральные источники атомизации, ионизации и возбуждения спектров [60], необходимо задать две термодинамические характеристики (например, давление и температуру или давление и энтальпию), исходное содержание химических элементов в термодинамической системе и термодинамические характеристики всех потенциально возможных в равновесии продуктов реакций. Основной сложностью применения равновесного

термодинамического моделирования к реальным спектральным источникам можно считать создание равновесной модели, достаточно достоверно описывающей термохимические процессы в обычно неравновесном источнике [60].

3.1. Основные допущения модели

Такой электротермический атомизатор, как графитовая печь, является неравновесным и нестационарным спектральным источником [61, 62]. Поэтому для равновесного термодинамического моделирования термохимических процессов в графитовой печи предложен подход разбиения неравновесной системы атомизатора на последовательные локально-квазиравновесные термодинамические подсистемы, соответствующие основным стадиям термического преобразования компонентов пробы в конденсированной и газовой фазах. Согласно этому подходу, в графитовой печи выделяются следующие квазиравновесные термодинамические подсистемы [61, 63]:

- раствор на поверхности печи на стадии сушки пробы;
- сухой остаток на поверхности печи на стадиях пиролиза и атомизации;
- газовая фаза (аналитическая зона) на стадии атомизации.

Результаты расчета равновесного состава предыдущей термодинамической подсистемы являются исходными для задания исходного химического состава последующей термодинамической подсистемы.

Проба, а тем более проба с добавкой химического модификатора, образует на поверхности печи достаточно толстый, по сравнению с параметрами кристаллической решетки, слой. Поэтому на стадиях пиролиза и последующей атомизации для моделирования слой пробы на поверхности печи необходимо разбивать на две зоны (рис. 1) [61]: не контактирующую (А) и контактирующую (Б) с углеродом атомизатора. Термохимические процессы в каждой из этих зон рассматриваются в строгой последовательности температурных термохимических преобразований реальной открытой системы, выбранной для исследования: переход при какой-то температуре в газовую фазу любого компонента термодинамической подсистемы, ранее пребывавшего в конденсированном состоянии, требует изменения исходного состава модельной системы для расчетов при более высоких температурах. Подчеркиваем еще раз: такой способ моделирования учитывает уход газообразных продуктов в реальной открытой термодинамической системе, какой является гра-

фитовая печь. Это условие является обязательным для моделирования термохимических процессов в графитовой печи.

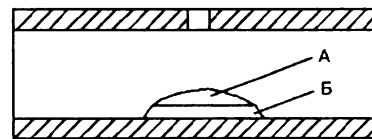


Рис. 1. Модельные представления слоя пробы в графитовой печи: А – зона пробы, не контактирующая с углеродом поверхности атомизатора; Б – зона, контактирующая с углеродом

Исходные соотношения компонентов термодинамических подсистем аналит – модификатор – материал электротермического атомизатора – защитная атмосфера для различных стадий процесса атомизации и выделяемых в атомизаторе зон (термодинамических подсистем) были обоснованы в работе [61], подтверждены экспериментальными и теоретическими исследованиями температурной зависимости эффективности атомизации большой группы элементов [64] и образования молекул AlF [65] в графитовой печи. Здесь эти соотношения более конкретизированы, по сравнению с [61], для расчетов термохимических процессов только на стадии пиролиза в присутствии матрицы и модификатора и приведены для зон конденсированной пробы, контактирующей (Б) и не контактирующей (А) с углеродом атомизатора (рис. 1, табл. 2).

Кроме того, для проведения термодинамического моделирования необходимо принять следующие основные допущения:

- аналит равномерно распределен в слое пробы с модификатором;
- модификатор с аналитом образует на стадии пиролиза разбавленные ограниченные конденсированные растворы;
- аналит испаряется из конденсированного раствора и покидает аналитическую зону преимущественно конвективным путем, т.е. скорость потери аналита контролируется преимущественным испарением из конденсированного раствора;
- зависимость скорости потери аналита от концентрации аналита в химическом модификаторе пропорциональна равновесному давлению паров аналита над смесью и его концентрации.

В расчетах использована модель совершенных (идеальных) конденсированных растворов продуктов взаимодействия [66, 67], в варианте представления их как идеальных ассоциированных растворов [68]. Согласно этой модели, конденсированный раствор может быть представлен комплексами (группировками, кластерами), тожде-

ственными реально существующим соединениям [66-68] и состоящими из некоторых конденсированных компонентов системы. При термодинамическом моделировании концентрация комплексов и концентрация индивидуальных компонентов в комплексе определяется равновесным состоянием всей термодинамической системы, то есть заданными термодинамическими параметрами (например, давлением и температурой)

и исходным соотношением компонентов в системе. Следовательно, равновесную концентрацию продуктов всех возможных реакций между конденсированными индивидуальными веществами, конденсированными растворами и газовой фазой можно определить при достижении рассматриваемой термодинамической системой глобального экстремума термодинамического потенциала [67].

Таблица 2

Исходный химический состав термодинамических подсистем для моделирования термохимических процессов на поверхности графитовой печи на стадиях пиролиза и атомизации (моль)

Термодинамическая подсистема	Аналит		Матрица пробы и модификатор		Углерод	Атмосфера	
	Содержание	Состав	Содержание	Состав		Матрица	Примеси
Зона поверхности пробы - А	1	Согласно эксперименту или расчету стадии сушки	По соотношению с анализом	Согласно эксперименту или расчету стадии сушки	0	1	0
Зона контакта пробы с поверхностью графитовой печи - Б	1	Согласно эксперименту или расчету стадии сушки	По соотношению с анализом	Согласно эксперименту или расчету стадии сушки	Десятикратный избыток над матрицей и модификатором	1	0

Допущения, принимаемые при использовании модели образования конденсированных совершенных растворов [66]:

- растворы образуются в конденсированном (твердом и жидком) состоянии;

- при переходе твердого раствора в жидкий не учитывается возможность образования кристаллов отдельных компонентов в жидкости;

- расслаивание компонентов раствора в жидком виде не наблюдается;

- химизм образования основных компонентов раствора может быть описан реакциями, полученными при анализе состава конденсированных фаз без учета образования раствора.

Наиболее ценным для нашего рассматриваемого случая является то, что при термодинамическом моделировании с учетом образования конденсированных растворов определяется не только концентрация составляющих раствора, но и равновесная концентрация всех газообразных компонентов системы, возникающих в результате химических и физических превращений [67].

Очень важным, как уже отмечалось в [61], является правильное задание качественного и количественного состава исходных термодинамических систем. Для выполнения требований табл.2 проанализируем термохимическое поведение основных соединений селена, палладия и магния в условиях графитовой печи на стадии суш-

ки и в начальной фазе стадии пиролиза. Это необходимо также для наиболее полного учета в расчетах потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ.

3.2. Оценка термохимического поведения селена, палладия, магния

3.2.1. Селен

Селен после растворения пробы в кислотах обычно присутствует в виде селеновой или селенистой кислоты. Эти соединения имеют низкую температурную устойчивость: так H_2SeO_4 разлагается при температуре выше 65°C с образованием H_2SeO_3 , а последняя - выше 70°C до конденсированного (верхний индекс s) оксида SeO_2^s [22].

Для селена известны еще два оксида в конденсированном состоянии: SeO_3^s и Se_2O_5^s , которые диссоциируют последовательно при 240 и 260°C , соответственно, с потерей кислорода и образованием в конечном итоге SeO_2^s [22]. Их полные термодинамические функции отсутствуют [69], но для данных исследований это не является ограничением, так как из-за малой устойчивости SeO_3^s и Se_2O_5^s можно, для упрощения задачи, рассматривать только наиболее устойчивый оксид SeO_2^s , имеющий температуру возгонки 337°C [70]. Основным продуктом температурной диссоциации SeO_2^s является SeO_2 [69]. Поступление SeO_2 в газовую фазу при нагреве в вакууме сухого

остатка раствора селена после стадии сушки (100°C) зафиксировано масс-спектрометрически уже при $130\text{--}160^{\circ}\text{C}$ [71, 72].

Именно высокая летучесть оксида селена определяет низкое значение температуры стадии пиролиза для селена: по разным первоисточникам она составляет $120\text{--}400^{\circ}\text{C}$ (табл. 1). Здесь необходимо отметить, что одной из причин широкого диапазона рекомендуемых значений температур стадии пиролиза для различных электротермических атомизаторов (это характерно для большинства элементов [73]) обычно является, по нашему мнению, высокая погрешность градуирования датчика температуры в графитовой печи, особенно в области низких температур.

При выпаривании солянокислых растворов селен улетучивается в виде оксихлоридов селена. Присутствие в растворах азотной кислоты препятствует потерям селена [74]. Селен (IV и VI) из растворов легко восстанавливается до элементарного состояния Se^0 достаточно сильными восстановителями: гидразином, гидроксиламином, аскорбиновой кислотой, тиомочевинной [22, 74, 75]. При использовании восстановителей совместно с селеном частично или полностью из раствора выделяются платиновые металлы [76].

При нагреве до 100°C аморфный Se^0 реагирует с водой с образованием H_2SeO_3 и H_2Se [22, 77], что может привести к низкотемпературным потерям селена. Азотной кислотой Se^0 окисляется до H_2SeO_3 [22].

Оксид SeO_2^{\cdot} , являясь сильным окислителем, может быть также восстановлен достаточно легко до элементарного состояния [22, 70], например, под действием водорода или углерода [78]. Температура кипения Se^0 составляет уже 685°C [22]. Поступление селена в газовую фазу в виде атомарного Se при нагреве на поверхности графита в вакууме сухого остатка раствора селена зафиксировано масс-спектрометрически выше 730°C [72].

При совместном нагревании SeO_2^{\cdot} с оксидами других металлов образуются селениты (например, метабиселениты $\text{Me(II)Se}_2\text{O}_5^{\cdot}$ [79]) и соединения типа шпинелей ($\text{Ag}_2\text{SeO}_3^{\cdot}$, BaSeO_3^{\cdot} , CoSeO_3^{\cdot} , MgSeO_3^{\cdot} и др. [80, 81]).

Многие металлы реагируют с селеном, а некоторые металлы - с H_2Se , образуя селениды [22, 30]. Палладий при обычных температурах не взаимодействует с неметаллами, но при нагреве он связывается с элементами, далекими по электротрицательности [82]. В число этих элементов входит и селен. Известны соединения $\text{Pd}_4\text{Se}^{\cdot}$ (энтальпия образования $\Delta H_{1298}^0 = [-58.6 \pm 16.7 \text{ кДж/моль}]$, $\text{PdSe}_{0.889}^{\cdot}$ ($-48.1 \pm 12.5 \text{ кДж/моль}$), PdSe^{\cdot} ($-50.2 \pm$

12.5 кДж/моль) и PdSe_2^{\cdot} ($-58.6 \pm 20.9 \text{ кДж/моль}$) [83]. Однако данные соединения экспериментально получают путем длительной выдержки (50 дней) непосредственно Pd^{\cdot} и Se^{\cdot} при $450\text{--}650^{\circ}\text{C}$ в откачанных ампулах [77]. Полные термодинамические функции этих соединений нам найти не удалось. В работе [78], где опубликована обширная сводка физических свойств селенидов, сведения по селенидам палладия отсутствуют. Все это может служить косвенным свидетельством малой распространенности селенидов палладия в обычных условиях термохимии растворов.

3.2.2. Палладий

Известно, что нитрат палладия при нагреве разрушается до оксида PdO^{\cdot} при 158°C [6], а затем при 870°C (начало разложения выше 820°C [84]) - до металла, имеющего температуру плавления 1552°C [44, 50, 69]. Хотя в [84] говорится, что летучих оксидов у палладия не наблюдается, однако известен его оксид PdO , присутствующий в небольших количествах в продуктах диссоциации PdO^{\cdot} [69]. Температура появления атомов палладия в графитовой печи составляет $\sim 1200\text{--}1250^{\circ}\text{C}$ [85].

Палладий в солянокислых растворах достаточно легко восстанавливается до металлического состояния всеми элементами, стоящими левее его в ряду напряжений (цементация), водородом, монооксидом углерода, этиловым спиртом, глицерином, сернокислым или солянокислым гидразином, муравьиной, щавелевой и аскорбиновой кислотами и др. [84]. Конденсированный оксид палладия легко восстанавливается водородом до Pd^0 уже при комнатной температуре [86] и углеродом при нагреве до 400°C [60, 85].

Согласно [84] PdCl_2^{\cdot} при $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$ легко испаряется. Но по данным термографического анализа [9] хлорид палладия разлагается до металлического палладия в диапазоне температур $550\text{--}800^{\circ}\text{C}$, практически независимо от наличия контакта с графитом. Хлорид палладия, как и другие соли этого элемента, в растворах сильно гидролизован [87]. Следовательно, на начальной стадии пиролиза из хлорида палладия частично образуется PdO^{\cdot} . В растворе хлорид палладия легко восстанавливается до металла [22]. Частичное восстановление хлоридных растворов палладия происходит при нагреве на углероде [6], что, по-видимому, также связано с образованием PdO^{\cdot} и его восстановлением углеродом.

Палладий образует с большим числом элементов ограниченные твердые растворы. Хотя в [82] не сообщается, что селен входит в число этих эле-

ментов, однако и предельные концентрации образования рассмотренных в этой работе ограниченных твердых растворов также не указаны.

3.2.3. Магний

По данным термогравиметрии, при разложении нитрата магния образуется MgO^* (480°C [88], после 400°C [89]). Хлорид магния за счет протекания реакции гидролиза также при нагреве превращается в MgO^* (620°C [88], после 400°C – наши термографические и рентгеноструктурные исследования). Температура плавления MgO^* очень высока – 2800°C [86]. Углеродное восстановление MgO^* до 1200°C маловероятно [88] и экспериментально в этом температурном диапазоне не зарегистрировано [89]. Однако при более высоких температурах возможно взаимодействие MgO^* с углеродом с образованием карбида MgC_2^* [86]. Кроме того, известны карбиды MgC_2^* и Mg_2C_3^* , селенид MgSe^* и селенит MgSeO_3^* магния, а также полные термодинамические функции этих соединений [80, 81].

Таким образом, селен, палладий и магний наиболее вероятно могут присутствовать при электротермической атомизации на ранней фазе стадии пиролиза в виде конденсированных оксидов. При наличии восстановителей происходит образование Se^* и Pd^* , но магний остается на стадии пиролиза в виде MgO^* . Следовательно, с учетом этих сведений можно задать исходный состав термодинамических подсистем без проведения многочисленных расчетов термодинамических процессов на стадии сушки.

3.3. Проведение расчетов

При моделировании исходные термодинами-

ческие подсистемы были заданы, согласно рекомендациям табл. 2 (моль) и проведенному выше анализу термодинамического поведения соединений палладия, магния и селена на стадии сушки и на ранней фазе стадии пиролиза. Так, например, для изучения термодинамического поведения селена при отсутствии модификатора состав (моль) зоны А соответствует ($1 \text{ SeO}_2 + 1 \text{ Ar}$), а зоны Б – ($1 \text{ SeO}_2 + 10 \text{ C} + 1 \text{ Ar}$). Индивидуальное поведение модификаторов рассмотрено также для подсистем зоны А: ($1 \text{ PdO} + 1 \text{ Ar}$) и ($1 \text{ MgO} + 1 \text{ Ar}$); для зоны Б – ($1 \text{ PdO} + 10 \text{ C} + 1 \text{ Ar}$) и ($1 \text{ MgO} + 10 \text{ C} + 1 \text{ Ar}$). При добавлении к аналиту модификаторов исходные составы зоны А задавали следующим образом: ($1 \text{ SeO}_2 + n \text{ PdO} + 1 \text{ Ar}$), ($1 \text{ SeO}_2 + n \text{ MgO} + 1 \text{ Ar}$) и ($1 \text{ SeO}_2 + n \text{ PdO} + n \text{ MgO} + 1 \text{ Ar}$); составы зоны Б: ($1 \text{ SeO}_2 + n \text{ PdO} + 10n \text{ C} + 1 \text{ Ar}$), ($1 \text{ SeO}_2 + n \text{ MgO} + 10n \text{ C} + 1 \text{ Ar}$) и ($1 \text{ SeO}_2 + n \text{ PdO} + n \text{ MgO} + 10n \text{ C} + 1 \text{ Ar}$). Здесь n соответствует исходному числу молей химического модификатора. В расчетах для прослеживания закономерностей влияния химических модификаторов рассматривали три значения n : 10, 10^3 и 10^5 . В случае установления перехода при какой-то температуре в газовую фазу некоторых основных составляющих, исходный состав термодинамической подсистемы для расчета при последующих температурах изменяли, с учетом потерь этих составляющих, как показано далее.

Расчеты выполнены с использованием программного комплекса АСТРА [59] термодинамических функций конденсированных и газообразных индивидуальных веществ (табл.3) по данным ИВТАНТЕРМО (банк данных АСТРА.bas) [59] и [80, 81] (MgSe^* , MgSeO_3^*) с шагом по температуре 50 и 100°C .

Таблица 3

Индивидуальные вещества и конденсированные растворы, учитываемые в расчетах

Газообразные вещества	Конденсированные вещества	Конденсированные растворы
Ar	-	-
C, C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , CO, CO_2 , C_2O , C_3O_2 , CCl, CCl_2 , CCl_3 , CCl_4 , C_2Cl , C_2Cl_2 , C_2Cl_3 , C_2Cl_4 , C_2Cl_5 , C_2Cl_6 , Cl, Cl_2 , ClO, ClO_2 , Cl_2O	C	
Mg, Mg_2 , MgO	Mg, MgO, MgC_2 , Mg_2C_3 , MgCO_3 , MgSe , MgSeO_3	(MgO + SeO_2 + PdO), (MgO + SeO) ₂ , (MgO + SeO_2 + MgSeO_3)
O, O_2 , O_3	-	-
Pd, Pd_2 , PdCl_2 , PdO	Pd, PdO, PdCl_2	(Pd + Se), (PdO + SeO_2)
Se, Se_2 , Se_3 , Se_4 , Se_5 , Se_6 , Se_7 , Se_8 , SeO, SeO_2	Se, SeO_2	-

Для определения возможности образования конденсированных растворов и их количеств первоначально расчеты равновесия проводили при условии, что каждое конденсированное вещество образует в рассматриваемом температурном интервале отдельную фазу. Затем, при учете образования идеальных конденсированных растворов, принимали, аналогично [59, 90], что оксиды, как родственные по свойствам вещества, образуют один конденсированный раствор, а металлы – другой (в температурной области существования продуктов взаимодействия), и вновь выполняли термодинамическое моделирование. В качестве составляющих оксидного раствора взяты PdO^s , SeO_2^s , MgO^s и MgSeO_3^s , металлического – Pd^s и Se^s , т. е. использованы их температурные зависимости приведенной энергии Гиббса в изученном интервале температур.

В данной серии расчетов оценку эффективности действия химических модификаторов в каждой зоне вели по теоретическим (термодинамичес-

ким) температурам стадии пиролиза ($T_{\text{пт(А)}}$ – для зоны А и $T_{\text{пт(Б)}}$ – для зоны Б) [73], соответствующим фиксированному расчетному уровню перехода определяемого элемента в газовую фазу электротермического атомизатора (потерь этого элемента) в равновесных условиях. В качестве такого уровня принят 1 % суммарного содержания селена в газовой фазе в виде различных индивидуальных веществ от его общего содержания в термодинамической подсистеме. За предельную теоретическую температуру $T_{\text{пт}}$ стадии пиролиза для данных условий атомизации принимали, как и в работе [73], минимальную температуру для одной из зон, в которой раньше достигается заданный уровень перехода селена в газовую фазу (потерь селена).

4. Результаты расчетов и их обсуждение

Результаты моделирования при допущении, что каждое из конденсированных веществ образует индивидуальную фазу, приведены на рис. 2 – рис. 7 и в табл. 4.

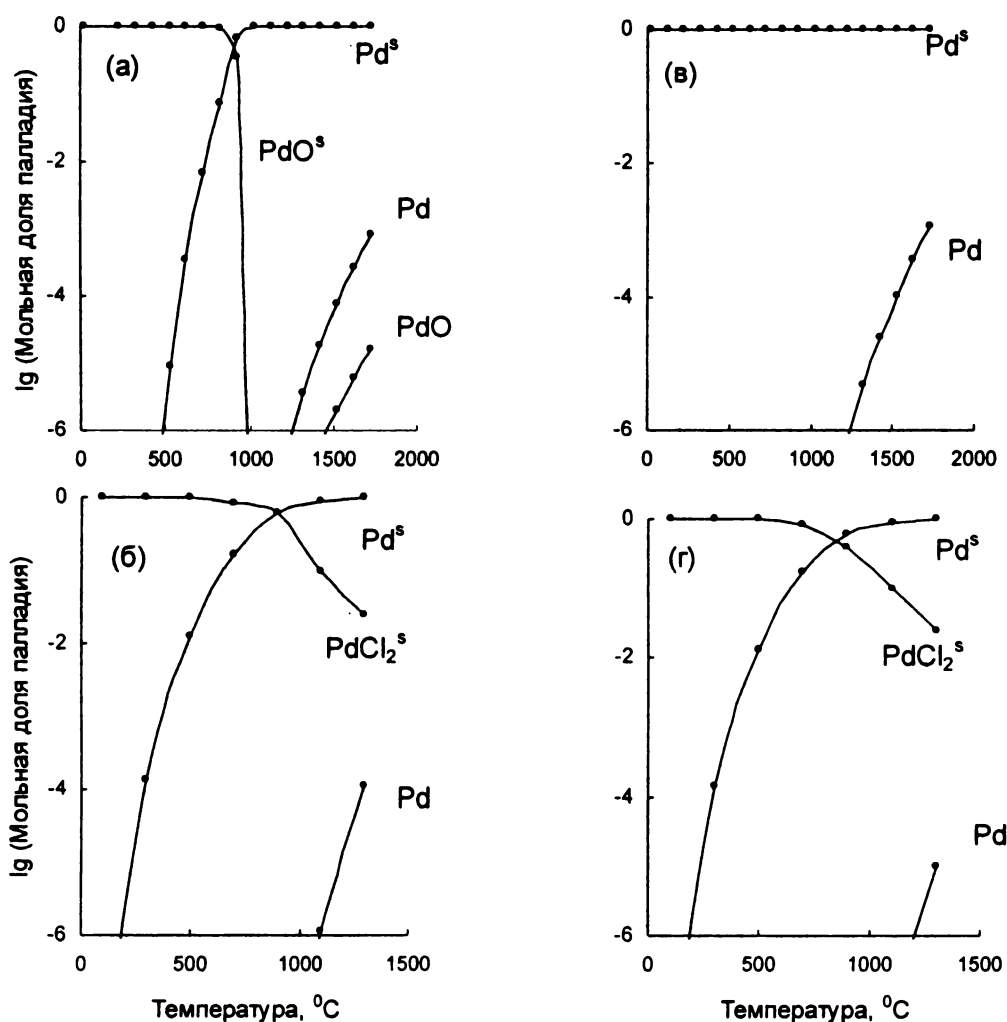


Рис. 2. Изменение мольной доли палладия в виде различных индивидуальных веществ в зависимости от температуры для исходных термодинамических подсистем, моль: (1 PdO + 1 Ar) - а, (1 PdO + 10 C + 1 Ar) - в, (1 PdCl_2 + 1 Ar) - б и (1 PdCl_2 + 10 C + 1 Ar) - г

Конденсированный оксид палладия устойчив в верхней зоне А слоя пробы до температуры 800°C (рис.2.а). При дальнейшем нагреве происходит диссоциация PdO^* и отгонка из термодинамической подсистемы кислорода. В зоне Б возможно восстановление PdO^* углеродом до Pd^* уже при низких температурах (рис.2.в). Расчетное термодинамическое поведение конденсированного оксида палладия соответствует обсужденным выше экспериментальным данным. В случае учета образования конденсированных растворов аналита с химическим модификатором в зоне А нужно рассматривать возможность возникновения раствора на основе PdO^* при температурах до 800°C , далее – на основе Pd^* . В зоне Б вероятно образование конденсированного раствора на основе Pd^* уже с самых низких температур стадии пиролиза.

Безводный хлорид палладия должен вести себя одинаково в зонах А и Б (рис.2.б и 2.г): при

температурах выше $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$ должно происходить разложение PdCl_2^* до Pd^* . Это хорошо подтверждает экспериментальные данные [9].

Конденсированный оксид MgO^* в отсутствие углерода (зона А) термически устойчив (рис.3.а) во всем рассмотренном диапазоне температур (до 3000°C). При наличии в термодинамической подсистеме углерода (зона Б) выше 1900°C начинается восстановление MgO^* с образованием газообразного Mg (рис.3.б). Карбидообразование магния, согласно расчетам, в этих условиях невозможно. Прогнозируемое термодинамическим моделированием термодинамическое поведение магния соответствует экспериментальным литературным данным, рассмотренным выше. При учете образования конденсированных растворов нужно рассматривать существование MgO^* в зоне А до 3000°C и зоне Б – до 1900°C .

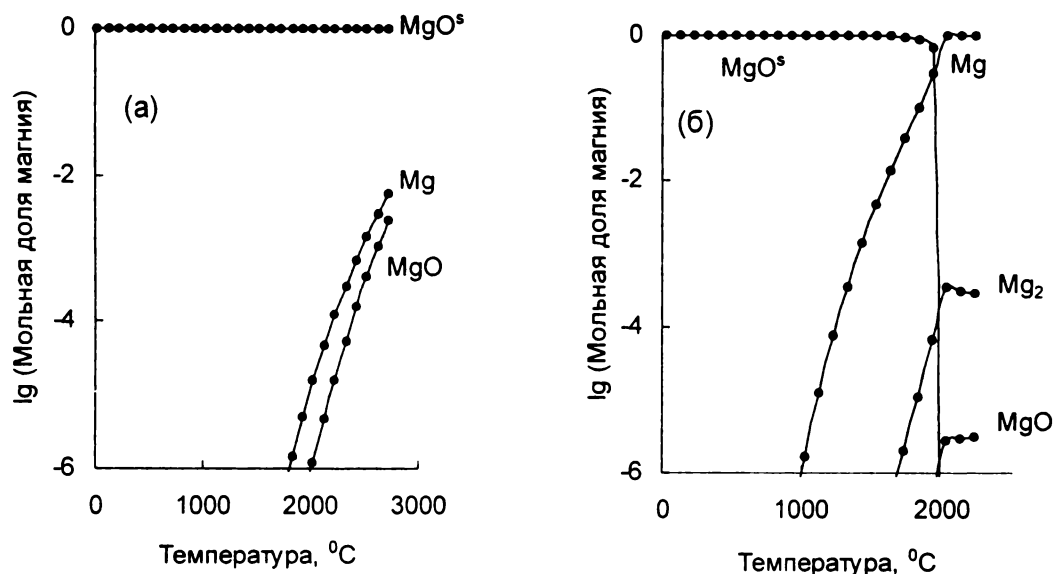


Рис. 3. Изменение мольной доли магния в виде различных индивидуальных веществ в зависимости от температуры для исходных термодинамических подсистем, моль: (1 MgO + 1 Ar) - а, (1 MgO + 10 C + 1 Ar) - б

В отсутствие химического модификатора в зоне пробы А, не контактирующей с поверхностью графитового атоизатора, селен существует до $\sim 300^{\circ}\text{C}$ в виде SeO_2^* . Низкотемпературные (до 260°C) потери селена в виде газообразного SeO_2 определяют максимально возможную температуру стадии пиролиза $T_{\text{пт(А)}}$ (рис.4.а, табл. 4). **На этом рисунке и последующих 1 % уровень перехода селена в газовую фазу (потеря селена) отмечен пунктирной линией.** В зоне Б, контактирующей с углеродом атоизатора (рис.4.б), происходит восстановление конденсированного оксида селена до элементарного селена Se^* , и зна-

чимые потери селена в виде различных газообразных форм $\text{Se}_{\text{м}}$ должны наблюдаться при более высоких температурах $T_{\text{пт(Б)}}$ – около 520°C . Прогнозируемое термодинамическим моделированием термодинамическое поведение селена соответствует экспериментальным литературным данным, рассмотренным выше. При учете образования конденсированных растворов нужно рассматривать существование SeO_2^* в зоне А и Se^* в зоне Б.

Совместное введение в исходные термодинамические подсистемы оксида селена и различных количеств оксида палладия (проверен диа-

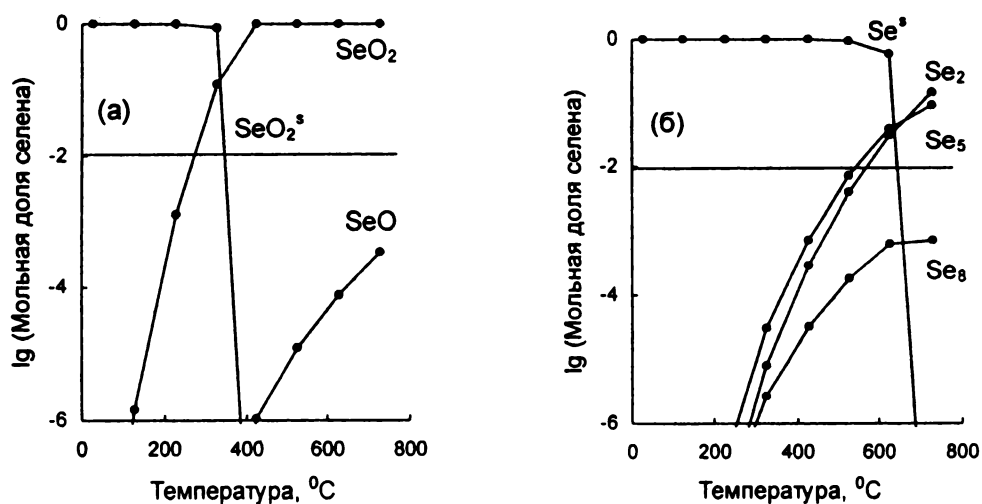


Рис. 4. Изменение мольной доли селена в виде различных индивидуальных веществ в зависимости от температуры для исходных термодинамических подсистем, моль: (1 SeO₂ + 1 Ar) - а и (1 SeO₂ + 10 C + 1 Ar) - б

Таблица 4

Теоретические значения температур стадии пиролиза селена для зон слоя пробы А ($T_{\text{пир(А)}}$) и Б ($T_{\text{пир(Б)}}$), предельные значения теоретической ($T_{\text{пр}}$) и оценки экспериментальной ($T_{\text{пз}}$) температур стадии пиролиза без учета и с учетом возможности образования конденсированных растворов

Модификатор	Конденсированный раствор	Молярное соотношение модификатор/аналит	$T_{\text{пир(А)'}}$, °C	$T_{\text{пир(Б)'}}$, °C	$T_{\text{пр'}}$, °C	$T_{\text{пз'}}$, °C
Нет	Нет	0	260	520	260	400
Pd	Нет	10	260	540	260	400
		10 ³	260	540	260	400
		10 ⁵	270	540	270	405
		10	320	1025	320	430
	(SeO ₂ ^s + PdO ^s), (Se ^s + Pd ^s)	10 ³	480	2730	480	500
		10 ⁵	880	2900	880	680
Mg	Нет	10	250	540	250	395
		10 ³	250	540	250	395
		10 ⁵	250	540	250	395
	(SeO ₂ ^s + MgO ^s)	10	320	530	320	430
		10 ³	520	530	520	520
		10 ⁵	1100	530	530	520
	(SeO ₂ ^s + MgO ^s + MgSeO ₃ ^s)	10	630	540	540	530
		10 ³	840	540	540	530
		10 ⁵	1150	540	540	530
Mg + Pd	Нет	10	250	540	250	395
		10 ³	250	540	250	395
		10 ⁵	250	540	250	395
	(SeO ₂ ^s + PdO ^s + MgO ^s), (Se ^s + Pd ^s)	10	350	870	350	440
		10 ³	570	2050	570	540
		10 ⁵	1170	2100	1170	810

пазон молярных соотношений Pd/Se = 10¹-10⁵) показывает, что, без учета возможности образования конденсированных растворов, термохими-

ческое поведение селена не должно измениться (рис. 5, табл. 4): в зоне А будут происходить потери селена в виде SeO₂ при термическом разложе-

нии SeO_2^s в зоне Б – в виде различных газообразных форм Se_m при термическом разложении Se^s . Температура стадии пиролиза, для зоны Б, кон-

тактирующей с углеродом, должна составлять около 540°C (рис. 5.г-5.е), а для зоны А, не контактирующей с углеродом – $260-270^\circ\text{C}$ (рис. 5а-5.в).

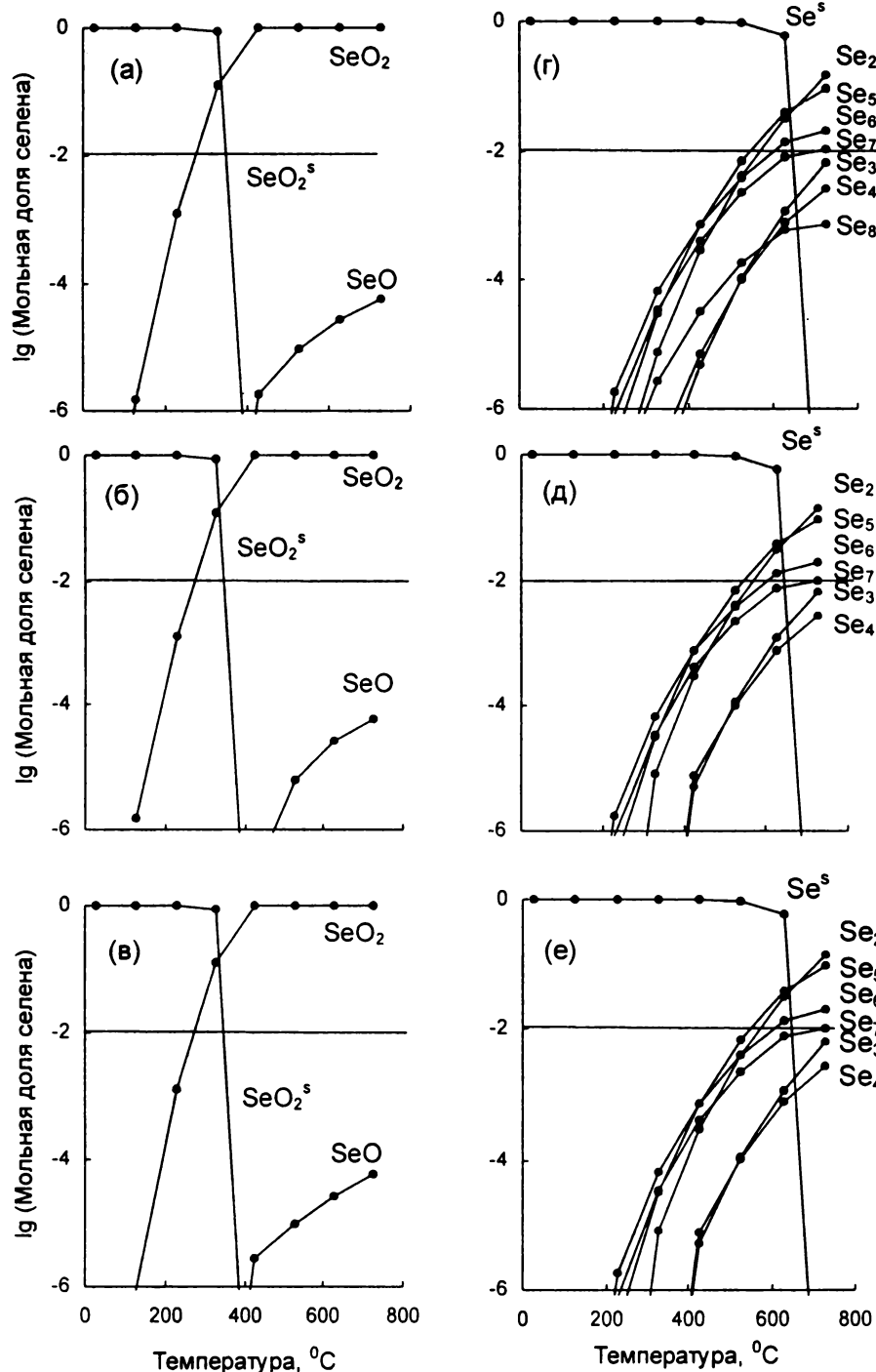


Рис. 5. Изменение мольной доли селена в виде различных индивидуальных веществ в зависимости от температуры для исходных термодинамических подсистем, моль: $(1 \text{ SeO}_2 + n \text{ PdO} + 1 \text{ Ar})$ - (а-в) и $(1 \text{ SeO}_2 + n \text{ PdO} + 10n \text{ C} + 1 \text{ Ar})$ - (г-е). Значение n : а, г – 10 ; б, д – 10^3 ; в, е – 10^5

Совершенно аналогичное термохимическое поведение должно прослеживаться в зонах А и Б пробы для селена при введении в состав термодинамических подсистем значительных количеств MgO (рис. 6, табл. 4) или $\text{MgO} + \text{PdO}$ (рис. 7, табл. 4): без учета образования конденсированных растворов конденсированные фазы селена.

вид его основных газообразных потерь и прогнозируемые температуры стадий пиролиза селена сохранятся прежними, как для аналита в отсутствие химического модификатора. Образование значимых количеств MgSe^s в рассмотренных термодинамических подсистемах не прогнозируется.

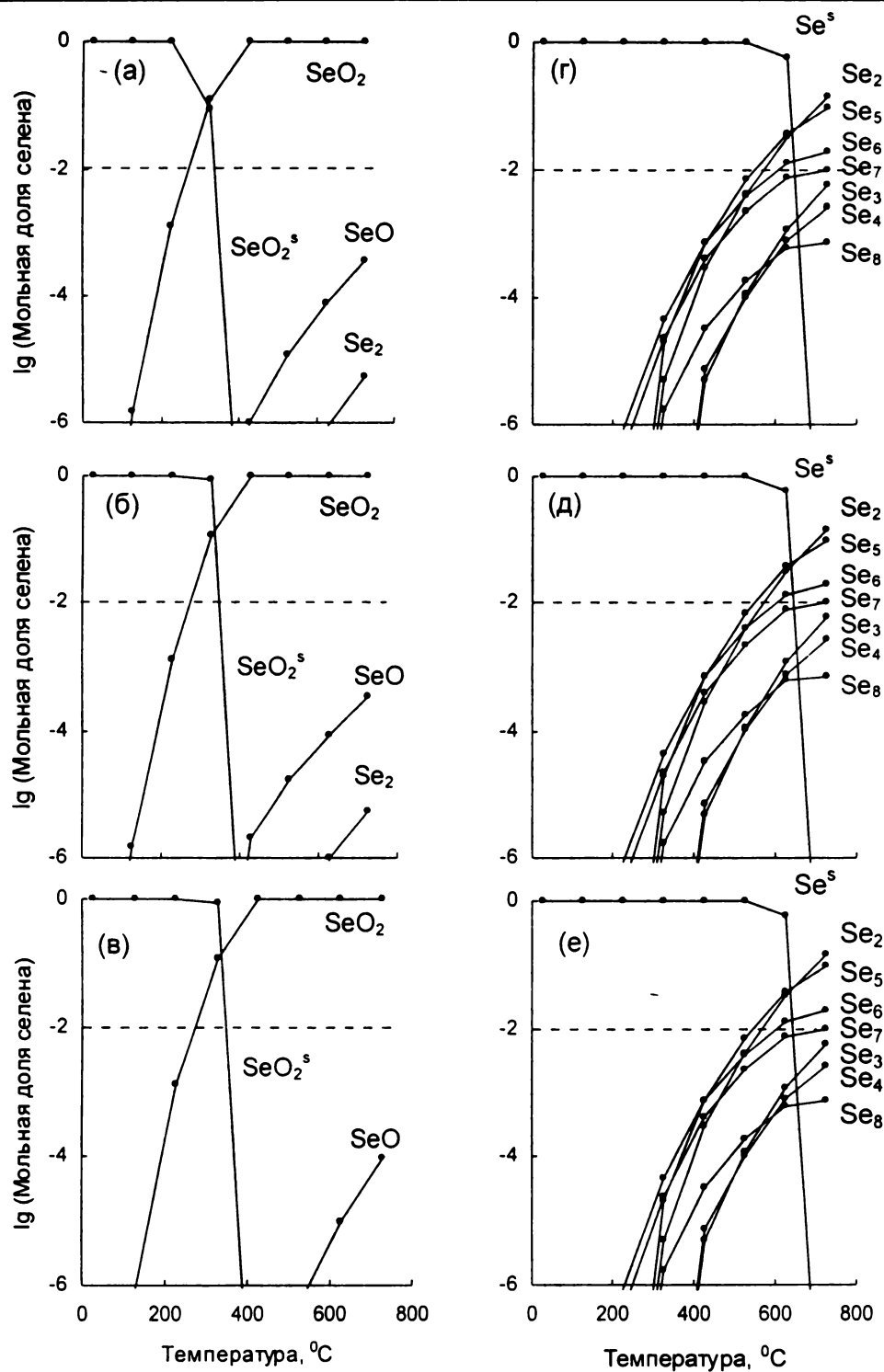


Рис. 6. Изменение мольной доли селена в виде различных индивидуальных веществ в зависимости от температуры для исходных термодинамических подсистем, моль: (1 SeO_2 + n MgO + 1 Ar) - (а-в) и (1 SeO_2 + n MgO + 10n C + 1 Ar) - (г-е).
Значение n: а, г – 10^{-1} ; б, д – 10^{-3} ; в, е – 10^{-5}

Неизменность термохимического поведения селена в присутствии различных и значительных избытков химического модификатора над селеном (10^{-1} – 10^{-5}), согласно проведенным расчетам без учета образования конденсированных растворов (рис. 5–7, табл. 4), свидетельствует также о том, что исходный состав термодинамических подсистем (табл. 2) методически выбран пра-

вильно.

Расчетное термохимическое поведение селена серьезно меняется при учете образования твердых растворов с химическим модификатором.

При совместном введении в термодинамические подсистемы оксидов селена и палладия за счет образования конденсированного раствора (обозначение – верхний индекс s*) ($\text{PdO}^s + \text{SeO}_2^s$)*

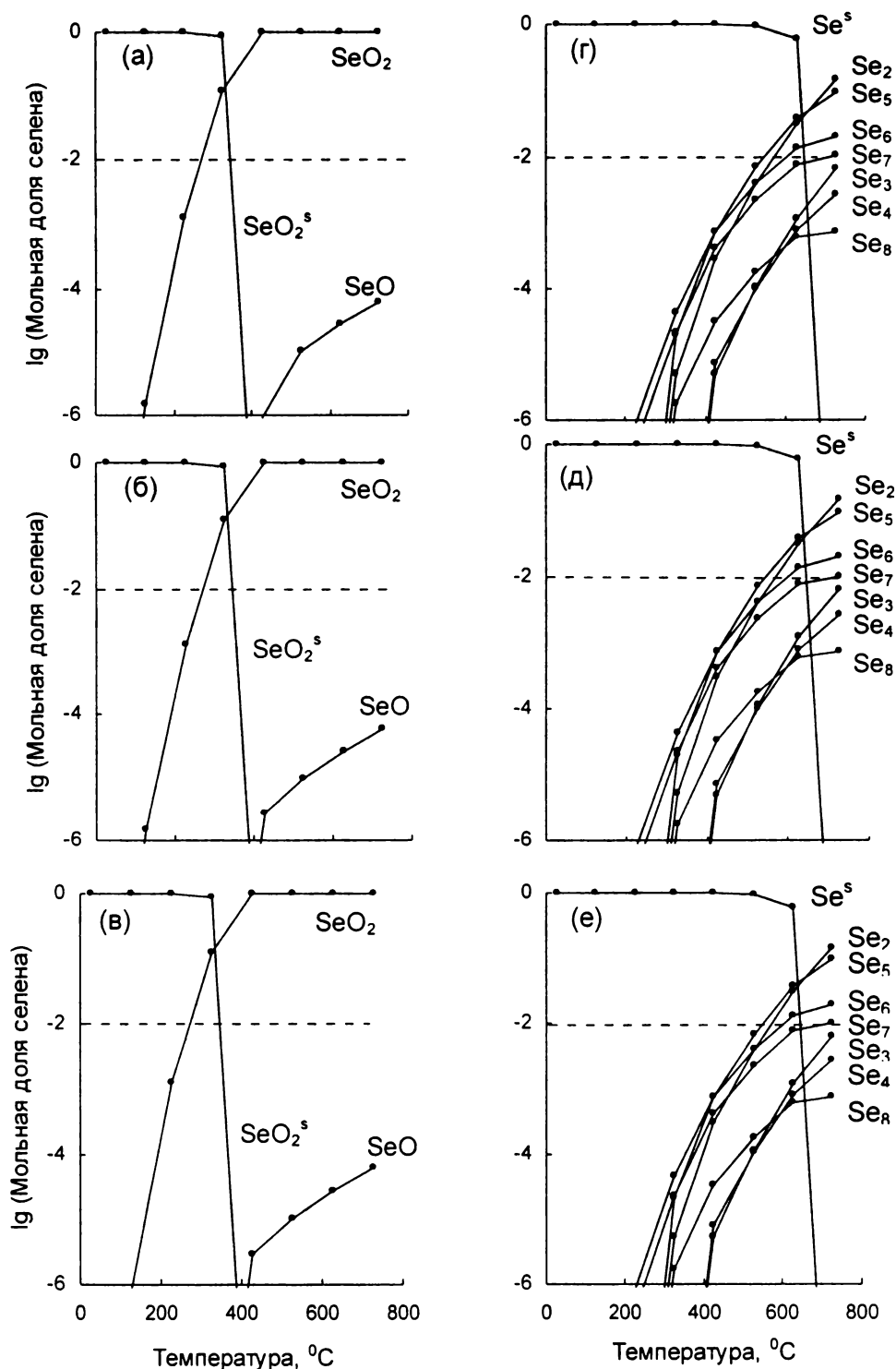


Рис. 7. Изменение мольной доли селена в виде различных индивидуальных веществ в зависимости от температуры для исходных термодинамических подсистем. моль: (1 SeO₂ + n MgO + n PdO + 1 Ar) - (а-в) и (1 SeO₂ + n MgO + n PdO + 10n C + 1 Ar) - (г-е). Значение n: а, г - 10; б, д - 10³; в, е - 10⁵

в зоне А (рис. 8.а-8.в, табл.4) происходит термостабилизация селена. Основным видом потерь селена остается SeO₂. Ожидаемая термодинамическая температура стадии пиролиза $T_{\text{пир(А)}}$ повышается с увеличением молярного соотношения Pd/Se. Предельное значение данной температуры для этой зоны при молярном соотношении модификатор/аналит = 10⁵/1 не может превы-

шать 880⁰ С. что связано с дальнейшим термическим разложением PdO^{*}.

Однако в зоне Б, где за счет углерода атомизатора возможно одновременное восстановление до элементарного состояния селена и палладия с образованием конденсированного раствора металлического типа (Pd^s + Se^s)*, термостабилизация селена возможна до гораздо более высоких

температур (рис. 8, г-е, табл.4). Например, при молярном соотношении $\text{Pd/Se} = 10^5/1$ максимальная расчетная термодинамическая темпе-

ратура стабилизации селена $T_{\text{пт(Б)}}$ может достигать 2900°C . Прогнозируемый вид потерь селена – Se_2 и Se .

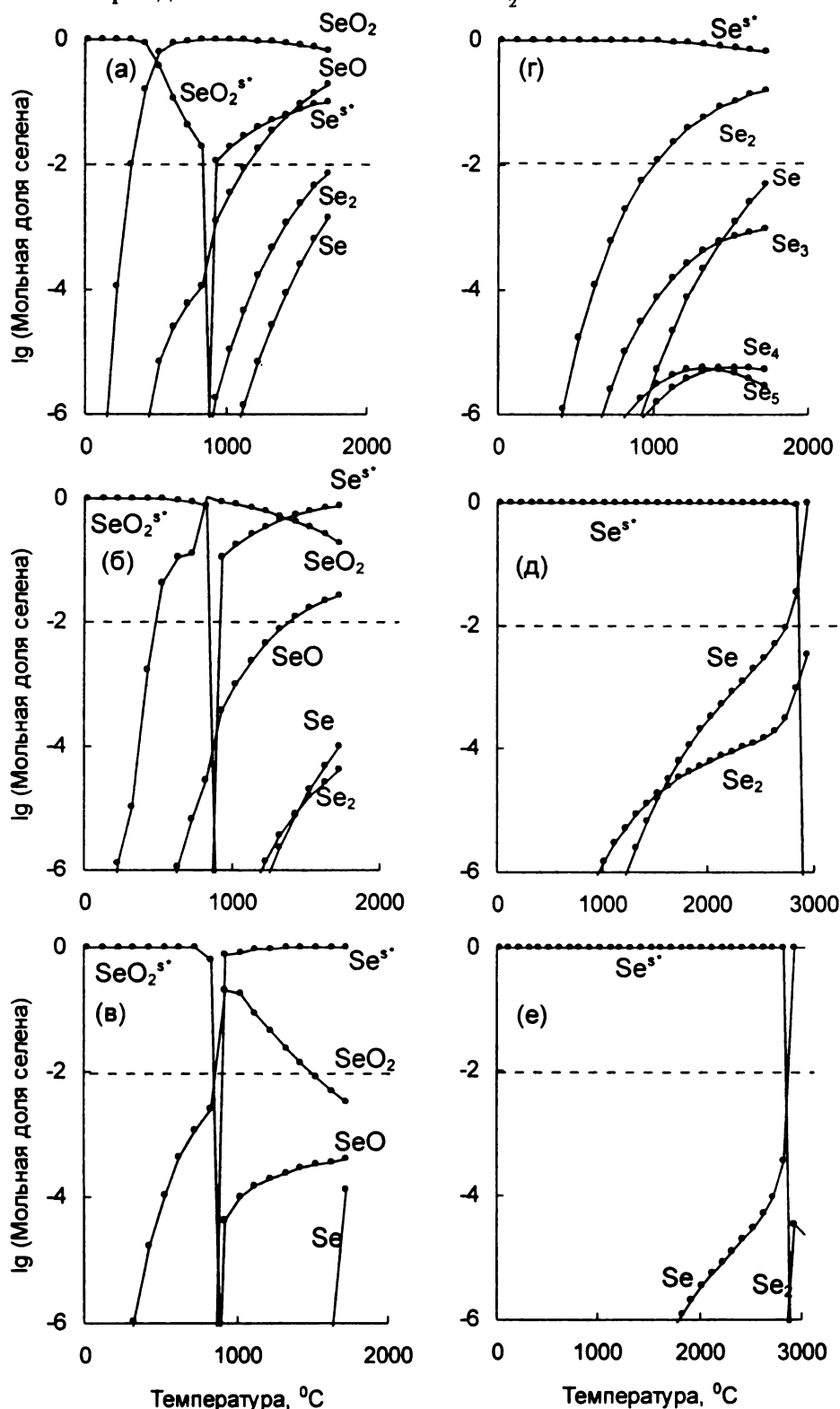


Рис. 8. Изменение мольной доли селена в виде различных индивидуальных веществ в зависимости от температуры для исходных термодинамических подсистем, моль: $(1 \text{ SeO}_2 + n \text{ PdO} + 1 \text{ Ar})$ - (а-в) и $(1 \text{ SeO}_2 + n \text{ PdO} + 10n \text{ C} + 1 \text{ Ar})$ - (г-е) с учетом образования конденсированных растворов $(\text{PdO}^3 + \text{SeO}_2^3)^{3+}$ (до 800°C) и $(\text{Pd}^3 + \text{Se}^3)^{3+}$. Значение n : а, г – 10 ; б, д – 10^3 ; в, е – 10^5

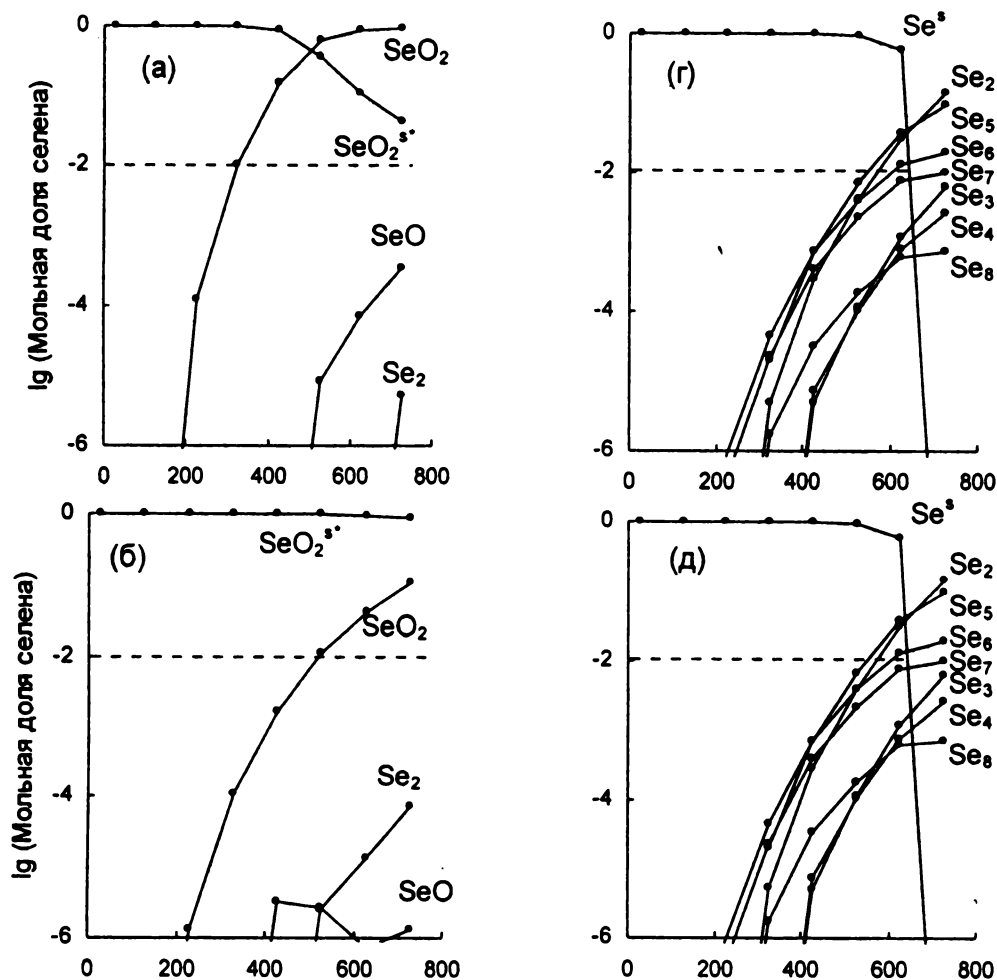
Таким образом, предельная термодинамическая температура стадии пиролиза $T_{\text{пт}}$ для селе-

на при использовании палладия в качестве химического модификатора определяется наи-

меньшей расчетной температурой стадии для зоны А. Следовательно, можно заключить, что, согласно результатам термодинамического моделирования, палладий можно успешно использовать как химический модификатор, но эффективность этого модификатора ограничена из-за возможности потерь селена в виде газообразных оксидов из верхней зоны пробы, не контактирующей с углеродом. Однако если с помощью дополнительных химических реагентов произвести низкотемпературное восстановление палладия и селена в графитовой печи до элементарного состояния, то прогнозируемое поведение всего слоя пробы будет соответствовать термохимическому поведению зоны Б и, следовательно, можно достичь максимально высокой предельной термодинамической температуры стадии пиролиза - 2900°С.

При совместном введении в термодинамические подсистемы оксидов селена и магния за счет образования идеального конденсированного раствора ($\text{MgO}^* + \text{SeO}_2^*$) в зоне А (рис. 9, а-9, в, табл. 4) происходит более эффективная, чем в случае палладиевого химического модификатора, термо-

стабилизация селена. Потери селена из конденсированного раствора прогнозируются в виде SeO_2 . Ожидаемая термодинамическая температура стадии пиролиза $T_{\text{пт(А)}}$ также повышается с увеличением молярного соотношения Mg/Se . Предельное значение данной температуры для этой зоны при молярном соотношении модификатор/аналит = $10^5/1$ может достигать 1100°С. Однако в зоне Б термостабилизации селена происходить не будет, так как восстановление конденсированного оксида магния до металла углеродом и, следовательно, образование конденсированного разбавленного раствора металлического типа в данных условиях невозможно (рис. 3), и предельная термодинамическая температура стадии пиролиза для этого слоя $T_{\text{пт(Б)}}$, определяемая потерями Se_m при испарении Se^s , остается одинаковой с подобной температурой для селена в отсутствие химического модификатора (520-530°С). Следовательно, оксид магния индивидуально нельзя назвать эффективным химическим модификатором для определения селена, так как его стабилизирующее действие распространяется только на одну зону пробы А.



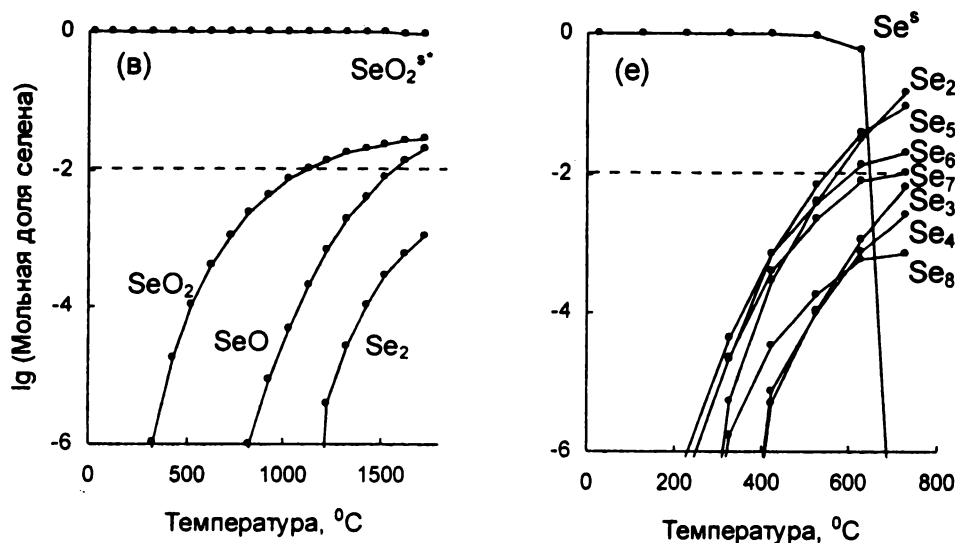


Рис. 9. Изменение мольной доли селена в виде различных индивидуальных веществ в зависимости от температуры для исходных термодинамических подсистем, моль: (1 SeO_2 + n MgO + 1 Ar) - (а-в) и (1 SeO_2 + n MgO + 10 n C + 1 Ar) - (г-е) с учетом образования конденсированных растворов (MgO^s + SeO_2^s)*. Значение n : а, г – 10; б, д – 10^3 ; в, е – 10^5

Термодинамическое моделирование влияния магниевого химического модификатора с учетом образования шпинели MgSeO_3^s и конденсированного раствора (SeO_2^s + MgO^s + MgSeO_3^s)* показывает (рис. 10), что селен в зоне А практически полностью связан в MgSeO_3^s (твердый раствор оксидов с широкой областью изоморфизма), а потери селена при термодеструкции также происходят в виде SeO_2 . Эффективность термостабилизации селена также возрастает с ростом молярного соотношения Mg/Se . Прогнозируемая в этом случае предельная температура стадии пиролиза $T_{\text{пт(А)}}$ при молярном соотношении модификатор/аналит = 10^5 составляет 1150°C , что незначитель-

но отличается от значения $T_{\text{пт(А)}} = 1100^\circ\text{C}$, полученного с учетом образования идеального конденсированного раствора (SeO_2^s + MgO^s)* (рис. 9.а - 9.в, табл. 4). Результаты расчетов для зоны Б подтверждают низкотемпературное восстановление SeO_2^s до Se^s и полностью соответствуют данным термодинамического моделирования, приведенным на рис. 9.г-9.е. Следовательно, термодинамические свойства шпинели MgSeO_3^s незначительно отличаются от свойств идеального конденсированного раствора (SeO_2^s + MgO^s)*. Это позволяет проводить расчеты в обоих вариантах задания конденсированного раствора с практически одинаковой надежностью.

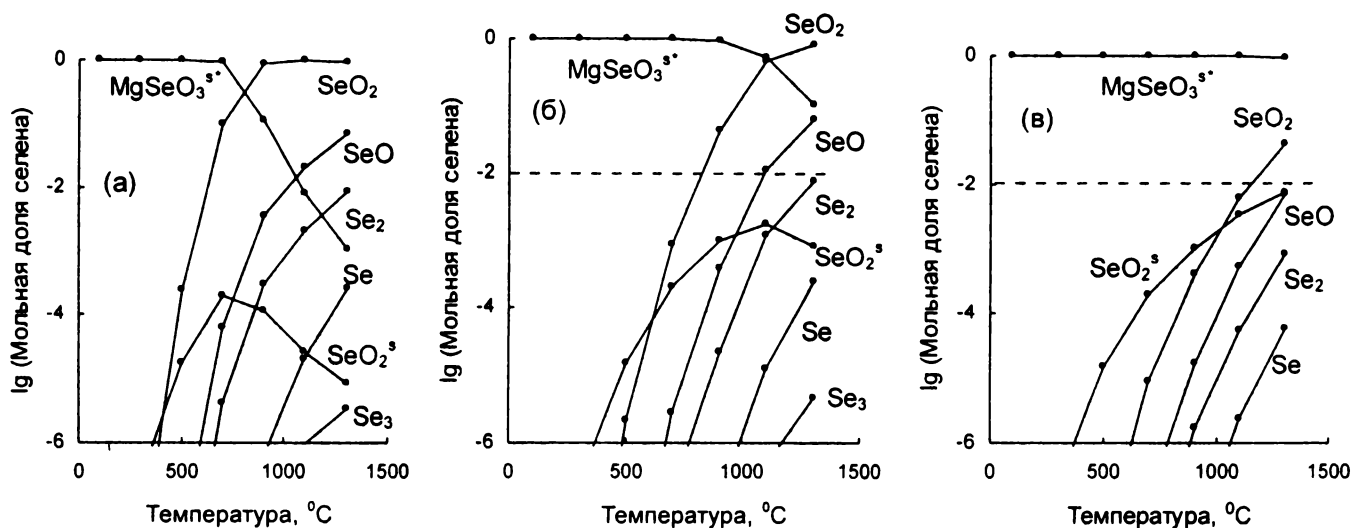


Рис. 10. Изменение мольной доли селена в виде различных индивидуальных веществ в зависимости от температуры для исходной термодинамической подсистемы (моль): (1 SeO_2 + n MgO + 1 Ar) с учетом образования шпинели MgSeO_3^s и конденсированного раствора (MgO^s + SeO_2^s + MgSeO_3^s)*. Значение n : а – 10; б – 10^3 ; в – 10^5

Теоретическое рассмотрение показало, что такой химический модификатор, как палладий, наиболее эффективен в случае определения се-

лена для зоны пробы Б, контактирующей с поверхностью графитового атолизатора (образование конденсированного раствора металлическо-

го типа), а магний – для верхней зоны пробы А, не контактирующей с графитом (конденсированный раствор оксидного типа). Следовательно, если применить смесь этих химических модификаторов, то можно получить более «универсальный» химический модификатор, обладающий лучшими характеристиками термостабилизации для селена.

Действительно, для термодинамических подсистем ($\text{SeO}_2 + n \text{MgO} + n \text{PdO} + \text{Ar}$) за счет образова-

ния конденсированного раствора ($\text{PdO}^s + \text{MgO}^s + \text{SeO}_2^s$)* (до 800°C), а затем ($\text{MgO}^s + \text{SeO}_2^s$)* в зоне А (рис. 11, а-11, в) происходит эффективная, как и в случае одного магниевого модификатора, термостабилизация селена. Ожидаемая температура стадии пиролиза повышается с увеличением молярного соотношения $(\text{Mg} + \text{Pd})/\text{Se}$ (табл. 4). Предельное значение термодинамической температуры стадии пиролиза для этой зоны при молярном соотношении модификатор/аналит = $10^5/1$

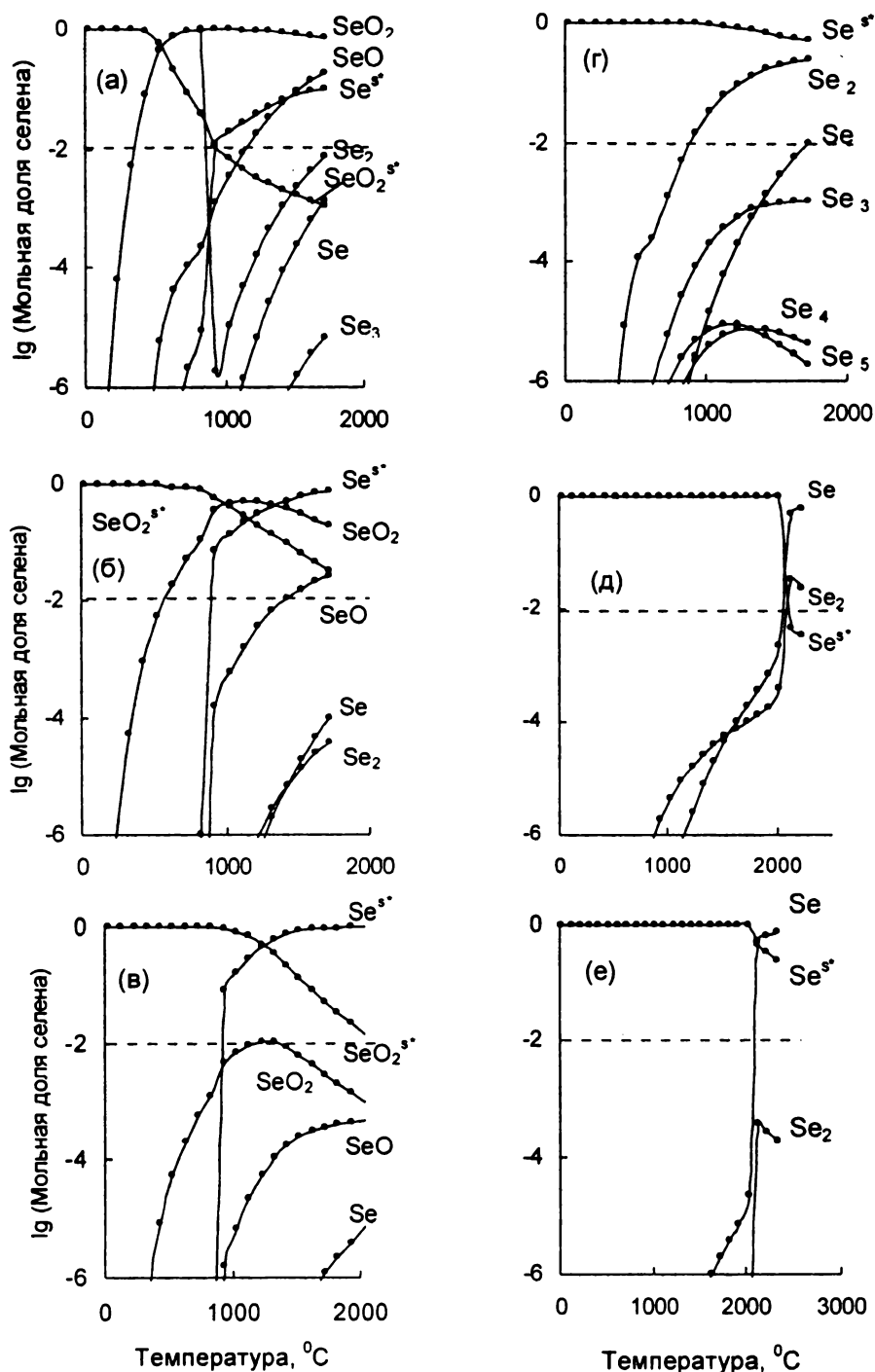


Рис. 11. Изменение мольной доли селена в виде различных индивидуальных веществ в зависимости от температуры для исходных термодинамических подсистем (моль): (1 $\text{SeO}_2 + n \text{PdO} + n \text{MgO} + 1 \text{Ar}$) - (а-в) и (1 $\text{SeO}_2 + n \text{PdO} + n \text{MgO} + 10n \text{C} + 1 \text{Ar}$) - (г-е) с учетом образования конденсированных растворов ($\text{MgO}^s + \text{PdO}^s + \text{SeO}_2^s$)* (до 800°C), ($\text{MgO}^s + \text{SeO}_2^s$)* и ($\text{Pd}^s + \text{Se}^s$)*. Значение n : а, г – 10^3 ; б, д – 10^4 ; в, е – 10^5

может достигать $T_{\text{пт}} = 1170^\circ\text{C}$.

В зоне Б (рис. 11, г-11, е) должна реализоваться термостабилизация селена за счет образования конденсированного раствора $(\text{Pd}^s + \text{Se}^s)^*$ с зависимостями концентраций селенсодержащих продуктов, похожими для палладиевого модификатора (рис. 8, г-8, е, табл. 4). Следовательно, согласно расчетам, «универсальный» смешанный модификатор $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ оказывается более эффективным, чем индивидуальные модификаторы палладий или, тем более, магний, что подтверждает экспериментальные данные.

Таким образом, используя значения предельных теоретических (термодинамических) температур стадии пиролиза $T_{\text{пт}}$, можно уверенно сравнивать эффективность действия химических модификаторов в разнообразных условиях и, по-видимому, между собой. Однако значения $T_{\text{пт}}$ соответствуют, как уже говорилось выше, равновесным условиям и не учитывают кинетики процессов, то есть скорости потерь элементов из конденсированного слоя пробы на поверхности графитового атомизатора. С увеличением температуры электротермического атомизатора скорости реакций диссоциации, карботермического восстановления и испарения, определяющие потери элементов в газовую фазу на стадии пиролиза, резко возрастают. Следовательно, в реальной неравновесной системе электротермического атомизатора при обычно фиксированных длительностях стадии пиролиза и в условиях продувки атомизатора аргоном, скорости потерь элемента в разных диапазонах температур будут существенно различны.

Для того чтобы перейти от предельных теоретических (термодинамических) температур $T_{\text{пт}}$ стадии пиролиза к оценкам значений экспериментальных температур $T_{\text{пз}}$, учитывающих скорость потерь элементов, воспользуемся соотношением, полученным в [73] для 1 % уровня потерь:

$$T_{\text{пз}} = 0.45 T_{\text{пт}} + 283 (^\circ\text{C}). \quad (1)$$

Полученные значения $T_{\text{пз}}$, также приведенные в табл. 4, показывают, что возможные экспериментальные температуры стадии пиролиза для селена при соотношении модификатор/аналит $= 10^5$ в случае палладиевого модификатора составляют 680°C , а для смешанного модификатора $- 810^\circ\text{C}$. Это достаточно близко к экспериментальным данным (табл. 1), учитывая, что при выводе линейности выражения (1) в [73] был получен коэффициент корреляции только 0.66. Одной из причин этого является использование экспериментальных $T_{\text{пз}}$ из девяти первоисточников, где

разброс значений $T_{\text{пз}}$ для отдельных элементов составлял до 800°C .

5. Заключение

В качестве основного механизма действия неорганических химических модификаторов по термостабилизации аналита в методе электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии принято образование конденсированных растворов между аналитом и модификатором. Методом термодинамического моделирования с использованием зонной модели пробы в графитовой печи и учетом возможности образования конденсированных растворов рассмотрено термохимическое поведение селена в присутствии соединений палладия и магния.

Установлено следующее:

- при взаимодействии с палладиевым модификатором возможно образование разбавленных конденсированных растворов $(\text{SeO}_2^{\cdot-} + \text{PdO}^{\cdot-})^*$ и $(\text{Se}^s + \text{Pd}^s)^*$ на основе оксида палладия и металлического палладия соответственно, что повышает термическую устойчивость конденсированного оксида селена (в ограниченном диапазоне температур) и, особенно, элементарного селена;

- при взаимодействии с магниевым модификатором возможно образование шпинели $\text{MgSeO}_3^{\cdot-}$ и разбавленных конденсированных растворов на основе оксида магния $[(\text{SeO}_2^{\cdot-} + \text{MgSeO}_3^{\cdot-} + \text{MgO}^{\cdot-})^*$ или $(\text{SeO}_2^{\cdot-} + \text{MgO}^{\cdot-})^*$], что значительно повышает термическую устойчивость конденсированного оксида селена;

- использование индивидуального магниевого модификатора нельзя считать эффективным для термостабилизации селена в графитовой печи;

- использование смешанного модификатора $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2]$ позволяет связать селен в широком диапазоне температур в виде разбавленных конденсированных растворов оксидного и металлического типа и является более действенным способом термостабилизации селена, чем применение индивидуальных палладиевого или магниевого модификаторов;

- наиболее эффективным приемом термостабилизации селена является предварительное восстановление палладия и селена до элементарного состояния с последующим образованием разбавленного конденсированного раствора металлического типа между селеном и палладием;

- увеличение молярного соотношения модификатор/аналит существенно повышает температуру стадии пиролиза аналита;

- результаты термодинамического моделиро-

вания действия палладиевого и магниевого модификаторов на термостабилизацию селена хорошо подтверждают экспериментальные данные. позволяют проводить теоретическое прогнозирование и количественное сравнение эффективности действия модификаторов оксидного и металлического типов. дают возможность оцен-

ки уровня экспериментальной температуры стадии пиролиза;

- подтверждена работоспособность предложенной ранее равновесной зонной модели граничного слоя в графитовой печи для описания термохимических процессов в присутствии химических модификаторов.

Авторы выражают глубокую благодарность Э.М.Седых(ГЕОХИРАН) за постоянный интерес к данной работе и помощь в подготовке термодинамических данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. A solid solution theory for matrix modification in electrothermal atomic absorption spectrometry / P.B.Mandjukov, S.L.Tsakovski, V.B.Simeonov, J.A.Strattis // Spectrochimica acta. Part B. 1995. V.50. P.1733-1746.
2. Применение модификаторов матрицы при определении микропримесей в сложных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / Н.Ф.Бейзель, Ф.И.Дааман, Г.Р.Фукс-Поль, И.Г.Юделевиц // Ж. аналитической химии. 1993. Т.48, №.8. С.1254-1279.
3. Slavin W., Manning D.C., Carnrick G.R. The stabilized temperature platform furnace // Atomic spectroscopy. 1981. V.2, №.5. P.137-145.
4. Volynski A.B. Catalytic processes in graphite furnace for electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochimica acta. Part B. 1996. V.51. P.1573-1589.
5. L'vov B.V. Method of absolute reaction rates supports the desorption mechanism of the release of sub-nanogram masses of analytes from graphite and platinum group modifier surfaces // Spectrochimica acta. Part B. 2000. V. 55, N. 12. P. 1913-1919.
6. Volynsky A.B. Mechanism of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochimica acta. Part B. 2000. V.55. P.103-150.
7. Volynsky A.B. Investigation of the mechanisms of the action of chemical modifiers for electrothermal atomic absorption spectrometry: what for and how? // Spectrochimica acta. Part B. 1998. V.53. P.139-149.
8. Voth-Beach L.M., Shrader D.E. Investigations of a reduced palladium chemical modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry // J. of analytical atomic spectrometry. 1987. V.2, №.1. P.45-50.
9. Rowston W.B., Ottaway J.M. Determination of noble metals by carbon furnace atomic-absorption spectrometry // Analyst. 1979. V.104. P.645-659.
10. Volynsky A.B., Krivan V., Tikhomirov S.V. A radiotracer study on effectiveness of platinum metals as chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry: behaviour of selenium in a graphite furnace // Spectrochimica acta. Part B. 1996. V.51. P.1253-1261.
11. Металлургия и технология полупроводниковых материалов / Б.А.Сахаров, В.И.Вигдорович, В.И.Маслов и др. М.: Металлургия, 1972. С.49.
12. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа. 1968. 487 с.
13. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 359 с.
14. Voth-Beach L.M. Graphite furnace atomic absorption reduced interferences with Pd-H₂ matrix modification // Abstract papers Pittsburgh conferences and Expo analytical chemistry and applied spectroscopy. 1987. P.274.
15. Борнацкий И.И. Основы физической химии. М.: Металлургия, 1971. 342 с.
16. Мень А. Н., Воробьев Ю. П., Чуфаров Г. И. Физико-химические свойства нестехиометрических оксидов. Л.: Химия, 1973. 223 с.
17. Барри Т. Высокотемпературная неорганическая химия и металлургия//Прикладная химическая термодинамика. Модели и расчеты. М.: Мир, 1988. С.14-76.
18. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии: Справочник. М.: Металлургия, 1985. 137 с.
19. Кириллин В.А., Шейнулин А.Е., Шпильрайн Э.Э. Термодинамика растворов. М.: Энергия, 1980. 288 с.
20. Нагдаев В.К., Пупышев А.А., Букреев Ю.Ф. Изучение механизма химических помех при электротермической атомизации на графитовом стержне // Методы спектрального анализа минерального сырья. Новосибирск: Наука, 1984. С. 106-109.
21. Хань Дао Зыонг, Горин С.Б., Колчанов В.А. Совместное восстановление оксидов железа, никеля и кобальта в неизотермических условиях // Научные труды Московского института стали и сплавов. 1980. №134. С. 36-39.
22. Химическая энциклопедия. Т.1-5. М.:Большая российская энциклопедия, 1988-1998.
23. Тумарев А.С. К вопросу о восстановлении твер-

дых растворов окислов // Физическая химия окислов. М.: Наука, 1971. С. 127-130.

24. Perkin-Elmer Scientific Atomic Absorption Data Book. Perkin-Elmer, 1982. 139 p.

25. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983. 144 с.

26. Atomic absorption data book. Cambridge: Philips Scientific, 1988. 71 p.

27. Reduction of background absorption in the measurement of cadmium, lead and selenium in whole blood using iridium-sputtered graphite tubes in electrothermal atomic absorption spectrometry / C.J.Rademeyer, B.Radziuk, N.Romanova, Y.Thomassen, P.Titarelli // J. of analytical atomic spectrometry. 1997. V.12, №1. P.81-84.

28. Fisher J.L., Rademeyer C.J. Kinetics of selenium atomization in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETA-AAS). Part 1: selenium without modifiers // Spectrochimica acta. Part B. 1998. V.53. P.537-548.

29. Shan Xiao-quan, Hu Kai-Ying. Matrix modification for determination of selenium in geological samples by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry after preseparation with thiol cotton fibre // Talanta. 1985. V.32, №1. P.23-26.

30. Analytical methods for graphite tube atomizers / Editor E. Rothery. Varian Australia Pty Ltd. 1988. 193 p.

31. Хавезов И., Цалев Д. Безплазменные методы на атомно-абсорбционный анализ. София: Университетско издателство «Св. Климент Охридски», 1991. 148 с.

32. Fisher J.L., Rademeyer C.J. Kinetics of selenium atomization in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETA-AAS). Part 3: chemical interference of sulfate using palladium modifiers // Spectrochimica acta. Part B. 1999. V.54. P. 975-983.

33. Fisher J.L., Rademeyer C.J. Kinetics of selenium atomization in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry (ETA-AAS). Part 2: selenium with modifiers // Spectrochimica acta. Part B. 1998. V.53. P.549-567.

34. Hoenig M., Hoeywegnen P., De Kersabiu A. M. Plat-formes et modificateurs en spectrometrie d'absorption atomique electrothermique: dans quelle mesure peuvent-ils rationaliser analyse des traces dans matrces complexes // Analysis. 1998. V.16, №1. P.18-26.

35. Pszonicki L., Skwara W. B. Behaviour of selenium and tellurium in the presence of various modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // J. of analytical atomic spectrometry. 1999. V.14. P.1925-1928.

36. Voth-Beach M., Shrader D. E. Graphite furnace atomic absorption spectroscopy: new approaches to matrix modification // Spectroscopy. 1986. V. 1, №10. P.49-59.

37. An intelligent use of graphite furnace features to simplify the analysis of samples with complex matrix / J.Moore, B.Frary, K.Bradie, D.E.Shrader // Abstract papers Pittsburgh conferences and Expo analytical

chemistry and apply spectroscopy. 1987. P. 646.

38. Knowles M. Selenium determination in blood using Zeeman background correction and palladium/ascorbic acid chemical modification. AA instrument at work AA-70. Varian, 1987. 12 p.

39. Knowles M.B., Brodie K.G. Determination of selenium in serum by Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry using a palladium-ascorbic acid chemical modifier // J. of analytical atomic spectrometry. 1989. V.4, №3. P.305-310.

40. Polh B., Schneider T. Determination of normal levels of selenium in blood serum by GFAAS. AA instruments at work AA-103. Varian, 1991. 6 p.

41. Grajzar J., Hribar A., Prijon R. Determination of selenium in cimetidine samples by AAS after microwave digestion. AA instruments at work AA-114. Varian, 1994. 4 p.

42. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. М.: ПАИМС, 1999. 219 с.

43. Eckroat S. Determination of selenium in undigested whole blood samples with post spiking standard addition QC protocols by Zeeman graphite furnace atomic absorption. Varian AA at work, AA-127. 1999. 6 p.

44. Volynsky A.B., Krivan V. Behaviour of selenium in a transversely heated graphite atomizer for electrothermal atomic absorption spectrometry in the presence of platinum metals as chemical modifiers // J. of analytical atomic spectrometry. 1997. V.12. P.333-340.

45. Волынский А.Б., Тихомиров С.В. Сравнение эффективности соединений платиновых металлов в качестве химических модификаторов при определении селена методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Ж. аналитической химии. 1998. Т.53, №8. С.819-823.

46. Sanders J. Selenium in serum measured by Zeeman GFAAS. AA instruments at work AA-122. Varian, 1995. 5 p.

47. Volynsky A., Krivan V. Mechanism of the action and application of chemical modifiers on the basis of platinum group ET AAS // Internat. Congr. Anal. Chem. Moscow, June 15-21, 1997. Abstracts, V. 2. Moscow, 1997. P. L-9.

48. Атомно-абсорбционное определение селена в биологических объектах / О. А. Избаш, Е. С. Данилин, Ю.А.Карпов и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1994. Т. 60, № 8. С. 22-27.

49. Schlemmer G., Welz B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry // Colloq. Spectrosc. Intern. 24 Garmisch-Partenkirchen. September 15-20, 1985. Book Abstracts. Vol. 2. Dortmund. P. 280-281.

50. Schlemmer G., Welz B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry // Spectrochimica acta. Part B. 1986. V.41. P.1157-1165.

51. Kumpulainen J., Saarela K. E. Determination of selenium in stale foods and total diets by electrothermal atomic absorption spectrometry without solvent extraction // *J. of analytical atomic spectrometry*. 1992. V.7, №2. P.165-170.
52. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J.R. Palladium nitrat – magnesium nitrat modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements // *J. of analytical atomic spectrometry*. 1992. V.7. P.1257-1271.
53. Chen G., Jackson K.W. Low-temperature migration of lead, thallium and selenium onto a palladium modifier during the analysis of solutions and slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochimica acta*. Part B. 1996. V.51. P.1505-1515.
54. AA WinLab Instrumental Control. Perkin-Elmer, 1997.
55. Direct determination of selenium in serum by electrothermal atomic absorption spectrometry using automated ultrasonic slurry sampling / W.-K. Chen, C.-C.Yen, B.-L. Wei, C.-C. Hu, J.-J. Yu, C. Chung, S.-C. Kuo // *Spectrochimica acta*. Part B. 1998. V.53. P.131-138.
56. SIMAA 6000 detection limits – selenium data. Atomic absorption technical note. USA: PerkinElmer Instruments, 2000. 2 p.
57. Automatic matrix modification for improved analytical quality and sample throughput. THGA graphite furnace AA. Atomic Spectroscopy, application note. Perkin Elmer, 1999. 2 p.
58. Automatic matrix modification for improved analytical quality and sample throughput. HGA graphite furnace AA. Atomic Spectroscopy, application note. Perkin Elmer, 1999. 2 p.
59. Ватолин Н.А., Моисеев Г.Н., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Metallurgia, 1994. 352 с.
60. Пупышев А.А. Использование термодинамики для описания, изучения и управления термохимическими процессами в источниках атомизации и возбуждения спектров: Дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург: УГТУ, 1994. 551 с.
61. Пупышев А. А., Музгин В. Н. Методические вопросы термодинамического моделирования атомизации элементов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // *Ж. аналитической химии*. 1993. Т.48, № 5. С.774-794.
62. Пупышев А. А., Музгин В. Н. Термодинамическое моделирование процессов в электротермических атомизаторах // *Заводская лаборатория*. 1989. Т. 55, №9. С.27-37.
63. Mechanism of heavy metals atomization in ETAAS analysis of the potassium industrial brines / E. Sedykh, N. Goulko, A. Pupyshov, L. Bannykh // "Contemporary state, development and applications of spectroscopic methods". Proceedings of the "4th European furnace symposium" and "XVth Slovak spectroscopic conference". Kosice - High Tatras – Slovakia. 2000. P.219-223.
64. Температурная зависимость эффективности атомизации элементов в графитовой печи / А. А. Пупышев, Н.Л.Васильева, Н.В.Каленникова, В.Н.Музгин // *Ж.аналитической химии*. 1994. Т.49, №10. С.1083-1091.
65. Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование методических условий молекулярно-абсорбционного определения фтора по монофториду алюминия // *Ж. аналитической химии*. 1998. Т.53, №2. С.118-128.
66. Моделирование равновесного термического разложения смеси $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ – $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - Fe_3SiO_4 с учетом образования конденсированных совершенных растворов / Н.А.Ватолин, Г.К.Моисеев, Б.Г.Трусов, Г.Б.Синярев // *Комплексное использование минерального сырья*. 1979. № 8. С.12-14.
67. Термодинамические характеристики расплавов Fe-Si / Г.К.Моисеев, Н.И.Ильиных, Н.А.Ватолин, С.И.Зайцева // *Ж. физической химии*. 1995. Т. 69, № 9. С.1596-1600.
68. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
69. Куликов И.А. Термодинамика оксидов: Справочник. М.: Metallurgia, 1986. 342 с.
70. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1977. 376 с.
71. Droessler M.S., Holcombe J.A. Mass spectral and atomic absorption studies of selenium vaporization from a graphite surface // *Spectrochimica acta*. Part B. 1987. V. 42, № 8. P.981-994.
72. Styris D. L. Elucidating atomization mechanisms by simultaneous mass spectrometry and atomic absorption spectrometry // *Fresenius Z. Analytische Chemie*. 1986. V.323, №7. P.710-715.
73. Пупышев А.А. Теоретическая оценка температуры стадии пиролиза при электротермической атомизации проб // *Ж. аналитической химии*. 2000. Т.55, № 8. С.790-798.
74. Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971.251 с.
75. Берка А., Вултерин Я., Зыка Я. Новые редокс-методы в аналитической химии. М.: Химия, 1968.318 с.
76. Павлова В.И. Изучение методов отделения малых количеств селена и теллура от элементов платиновой группы и их аналитическое применение: Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 1977. 118 с.
77. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Селен и селениды. М.: Наука, 1964. 320 с.
78. Кудрявцев А. А. Химия, технология селена и теллура. М.: Metallurgia, 1968. 339 с.
79. Бэгналл К. Химия селена, теллура и полония. М.: Атомиздат, 1971. 216 с.
80. Barin I., Knacke O., Kubascevski O. Thermochemical

properties of inorganic substances. Supplement. Berlin and New-York: Springer-Verlag, 1977. 950 p.

81. Yokokawa Harumi. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // J. National chemical laboratory for industry. 1988. V.83, Spec. Issue. P.27-121.

82. Металлохимические свойства элементов периодической системы: Монография-справочник / И.И.Корнилов, Н.М.Матвеева, Л.И.Прекина, Р.С.Полякова. М.: Наука, 1966. 351 с.

83. Mills K.C. Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides. London: Butterworths, 1974. 845 p.

84. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И.Гинзбург, Н.А.Езерская, И.В.Прокофьева, Н.В.Федоренко, В.И.Шленская, Н.К.Бельский. М.:Наука, 1972. 613 с.

85. Comparison of palladium and zirconium treated graphite tubes for in-atomizer trapping of hydrogen selenide in hydride generation electrothermal atomization atomic absorption spectrometry / F.Laborda, J.Medrano,

J.I.Cortes, M.J.Mir, J.R.Castillo // Spectrochimica acta. Part B. 1999. V.54. P.343-353.

86. Физико-химические свойства оксидов. Справочник / Г.В.Самсонов, Т.Г.Буланкова, А.Л.Буркина, Т.Н.Знатокова и др. М.: Металлургия, 1969. 456 с.

87. Некрасов В.В. Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия, 1973. 688 с.

88. Sturgeon R.E., Chakrabarti C.L. Recent advances in electrothermal atomization in graphite furnace atomic absorption spectrometry // Progress in analytical atomic spectroscopy. 1978. V. 1, N.1-2. P. 5-199.

89. Нагдаев В.К., Пупышев А.А.. Атомизация нитратов магния, стронция, бария и свинца на поверхности графитовых атомизаторов // Ж. прикладной спектроскопии. 1982. Т. 36, №3. С.373-377.

90. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Термодинамическое моделирование диаграмм состав – температура систем $\text{CuO} + \text{O}_2(\text{Ar})$ при 1400-3000 К и характеристики фазовых превращений оксидов // Ж. физической химии. 1998. Т. 72, № 10. С. 1751-1754.

* * * * *